

Koordinationsverbindungen von Schiff-Basen des 3-Aminopropyl-  
triethoxysilans und 3-(2-Aminoethylamino)-propyl-trimethoxysilans mit  
 $\alpha$ -Hydroxybenzocarbonyl-Verbindungen

von der Fakultät für Chemie und Physik  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg  
genehmigte

**Dissertation**

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Jon Efendi, M.Si.

geboren am 10. 03. 1963 in Sumpur

Gutachter : Prof. Dr. rer. nat. habil. Gerhard Roewer, Freiberg  
Prof. Dr. rer. nat. habil. Berthold Thomas, Freiberg  
Prof. Dr. rer. nat. habil. Hubert Langbein, Dresden

Freiberg, 04. April 2003

„Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen Austauschdienstes“

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 1998 bis Dezember 2002 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. G. Roewer angefertigt. Ihm möchte ich für die wissenschaftliche Unterstützung und intensiven Diskussionen herzlich danken. Bei Frau R. van der Varst möchte ich mich für die Unterstützung und harte Diskussion bedanken.

Frau Dipl. Ing. B. Kutzner, Herrn DC F. Hoffman danke ich für viele Aufnahmen der NMR-Spektren und Diskussionen. Gleichzeitig möchte ich Frau. Dr. E. Brendler für die Festkörper- NMR-Messungen danken.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Dr. Köhnke und Frau Seifert für die Aufnahme von Röntgenpulverdiffraktogrammen.

Für viele Hilfe und Freundlichkeit möchte ich Frau DC C. Knopf Frau K. Glöckner bedanken.

Für die angenehme Zusammenarbeit und die stete Unterstützung auch bei der spontanen Umsetzung von Ideen im Labor danke ich Frau G. Melzer und Herr DC J. Wagler.

Dem DAAD und dem PGSM der Indonesischen Regierung danke ich für finanzielle Unterstützung.

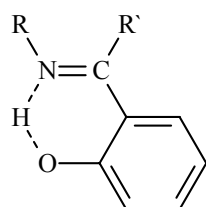
Freiberg, Dezember 2002



<b>5. Komplexbildung der Schiff Basen von 3-Aminopropyl-triethoxysilan sowie 3-(2-Aminoethylamino)-propyl-trimethoxysilan mit 2-Hydroxybenzocarbonyl-Verbindungen .....</b>	<b>51</b>
5.1. Die Liganden : Die Synthese der Schiff-Basen .....	51
5.2. Bor- und Zinn(II)-Komplexe .....	58
5.2.1. Die Borkomplexe .....	58
5.2.2. Die Zinn(II)-Komplexe .....	64
5.3. Synthese der Übergangsmetallkomplexe .....	69
5.3.1. Die Zink(II)-Komplexe .....	69
5.3.2. Der Kupfer(II)-Komplex .....	75
5.3.3. M(II)-Komplexe (M = $Mn^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ ) und ..... der Einfluss von Hydratwasser	77
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>82</b>
<b>7. Experimentelles .....</b>	<b>85</b>
7.1. Synthese der Azomethine.....	85
7.2. Synthese der Azomethin-Komplexe .....	85
7.3. Charakterisierung der Liganden und Komplexe .....	87
<b>8. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>90</b>

## 1. Einleitung und Problemstellung

Schiff-Basen vom Typ **I** aus primären Aminen und arylsubstituierten Carbonylverbindungen, wie 2-Hydroxybenzaldehyde oder Hydroxyacetophenon sind schon lange bekannt.



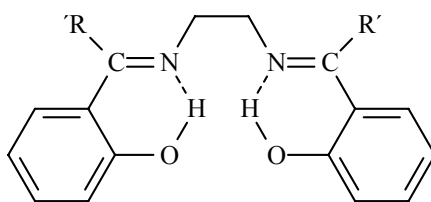
**I**

R = Alkyl, Aryl

R' = H, Alkyl, Aryl

Ihre potentielle Nutzbarkeit, z. B. in der Analytischen Chemie, Metallextraktion oder Katalyse, fußt auf ihren prinzipiellen Eigenschaften als Chelatkomplexbildner mit Metallionen. Bezüglich der gezielten Variation der Ligandqualitäten bietet sich auf Basis der Auswahl geeigneter Komponenten Amin- und Carbonylverbindung für die Kondensationsreaktion eine Vielzahl von Möglichkeiten.

Bisher ragen unter den koordinationschemisch erkundeten Schiff-Basen vor allem Verbindungen vom Salen-Typ **II** heraus.



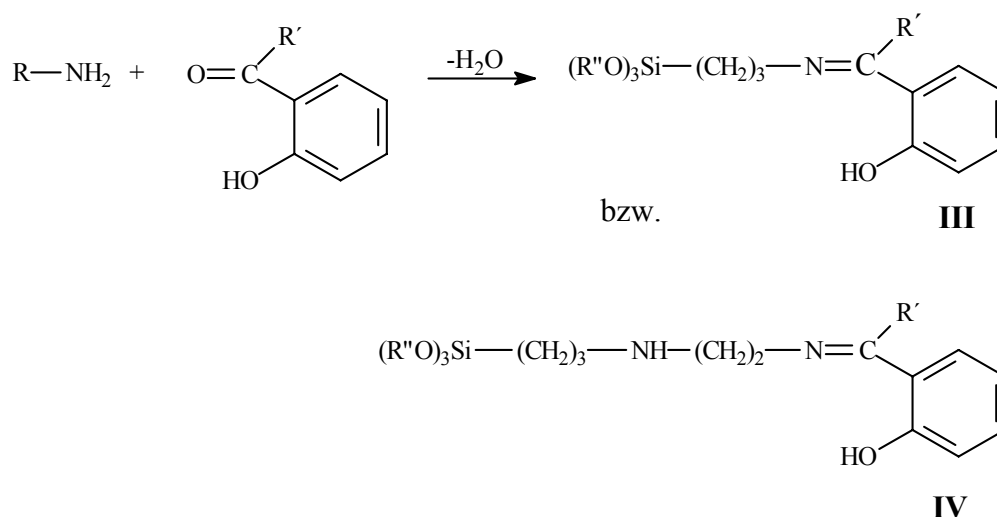
**II**

Ihre Übergangsmetallkomplexe (Mn(II), Co(II)) eignen sich u. a. zur Fixierung und Übertragung von molekularem Sauerstoff, sind somit als Katalysatoren und Enzymmimetika interessant. In diesem Zusammenhang kommt der Suche nach Möglichkeiten für eine Fixierung der Komplexe auf einer geeigneten Matrix besondere Bedeutung zu. Ein Zugang zur Realisierung dieses Ziels eröffnet sich generell durch die Einführung von Alkoxy-silanylgruppen in das Ligandmolekül, über deren Hydrolyse-/Kondensationsreaktionen schließlich ein Sol/Gel-Prozess in Gang gesetzt werden kann. In seinem Resultat sollten polykondensierte Siloxan-Liganden bzw. –Metallkomplexe auch als Schichten oder Formkörper unter milden Synthesebedingungen präparierbar sein.

$\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan ist als Precursorverbindung für die Herstellung von Polysiloxan-Gelschichten bereits etabliert. Die Aminogruppierung ermöglicht prinzipiell die Fixierung von Enzymen als auch von Metallionen im Gel. Diese ist allerdings anfällig gegen Säuren. Die Einbringung der  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  anstelle der  $\text{H}_2\text{N}$ -Gruppierung in

dieses Molekül sollte, basierend auf dem chelatisierenden Effekt, die Fixierung der Metallionen stabiler machen. Allerdings müssen wegen der Elektroneutralität der metallhaltigen Verbindung bei beiden Amin-Liganden auch anionische Partner für das Metallion inkorporiert werden.

Eine Umwandlung dieser Amine in Schiff-Basen vom Typ **I** beseitigt diese grundlegenden Nachteile:



Metallionenaufnahme in diese Moleküle **III** bzw. **IV** unter Abspaltung des OH-Protons könnte zur Bildung innerer über ein Sol/Gel-Prozess gelierbarer Komplexe führen.

Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen sollten das Potential dieser Alternativen erkunden.

Unter diesem Aspekt wurden zunächst einige repräsentative Schiff-Base-Verbindungen der Typen **III** und **IV** synthetisiert. Besondere Aufmerksamkeit war darauf zu legen, dass das bei der Kondensationsreaktion zwischen Amin- und Carbonylverbindung freigesetzte Wasser nicht mit der Trialkoxysilangruppierung reagiert. Das Komplexbildungsverhalten dieser neuen Schiff-Base-Moleküle gegenüber ausgewählten Metallionen, wie  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und Lewis-Säure-Molekülen, wie  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ , war zu prüfen und mit jenem der beiden Amin-Edukte  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{HN}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  zu vergleichen. Von prinzipieller Bedeutung war bei diesen Untersuchungen auch die Frage, inwieweit über ein Metallsalzhydrat  $\text{MX}_m(\text{H}_2\text{O})_n$  in das System Alkoxysilan-Ligand + Metallion mit definierter Konzentration eingebrachtes Wasser einen Sol/Gel-Prozess auslöst bzw. dafür genutzt werden kann.

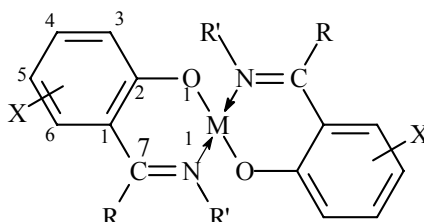
Die erhaltenen neuen Ligand- und Komplexverbindungen waren bezüglich ihrer Stöchiometrie und Struktur zu charakterisieren. Als Werkzeuge für diese Aufgaben wurden insbesondere die NMR-, UV/VIS- und IR-Spektroskopie eingesetzt.

## 2. Schiff-Basen-Komplexe von Übergangsmetallionen

### 2.1. Komplexe mit zweizähligen Azomethin-Liganden

Die herausragende Position der Koordinationschemie von Metallkomplexen der Schiff-Basen ist über viele Jahre durch zahlreiche Veröffentlichungen, darunter umfassende Reviews, dokumentiert worden.<sup>1,2,3)</sup> Gründe für das andauernde Interesse an diesen Verbindungen gibt es zweifellos viele. Die wichtigsten sind ihre leichte Zugänglichkeit, ihre variierbaren Eigenschaften und darauf aufbauend ihre Anwendbarkeit als biologische Modelle.<sup>4)</sup>

Metall(II)-Komplexe mit zweizähligen N-Alkyl- bzw. N-Aryl-salicylaldiminato-Liganden (Abb.2.1) sind besonders häufig studiert worden. Sie zeigen verschiedene Konfigurationen, die von R, R' und X abhängen.<sup>5,6,7, 8, 9)</sup>



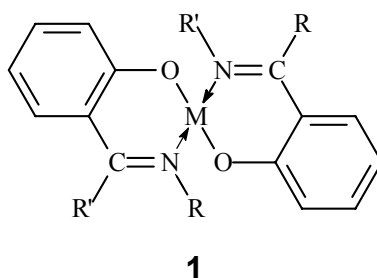
**Abb.2.1.** Bis(N-substituierter Salicylaldiminato) Metall(II)-Komplex

Es gibt zwei generelle Methoden die Komplexe herzustellen : <sup>10,11,12,13)</sup>

- Umsetzung von Amin-Verbindungen mit den Metallsalzen der *o*-Hydroxyaldehyde bzw. *o*-Hydroxyketone oder
- Von Schiff-Basen der Amin-Verbindungen mit Metallsalzen.

Die erste Methode lässt sich anwenden, wenn das Nebenprodukt (H<sub>2</sub>O) nicht den herzustellenden Komplex zerstört. Ist dieser Komplex feuchtigkeitsempfindlich, eignet sich häufig die zweite Methode.

Die erhaltenen Komplexe vom Typ **1**,





enthalten meist vierfach koordinierte Metallionen M. Die Konfiguration ist entweder quadratisch-planar, tetraedisch oder pseudotetraedrisch. Ein Metallion verändert die Eigenschaften eines koordinierten Liganden.<sup>13,15)</sup>

- Konformationsänderungen

Das ist eine natürliche Folge der Beteiligungen von einsamen Elektronenpaaren eines Liganden an der Bindung zum Metall. Als Konsequenz der Umwandlung eines freien zu einem bindenden Elektronenpaar werden Änderungen in den Bindungslängen, im Bindungswinkel und der molekularen Geometrie erwartet.

- Polarisation

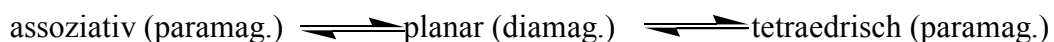
Das Metallion übt eine elektrostatische Wirkung auf das bindende Elektronenpaar des Liganden aus. Sie führt zur Induktion eines Netto-Dipols im Liganden mit zugehörigen chemischen und physikalischen Effekten.

- $\pi$ -Bindungen

$\pi$ -bindende Interaktionen zwischen dem Metall und dem Liganden führen zur Übertragung von Elektronendichte vom Liganden in Richtung Metall oder umgekehrt. Dies ist im Einklang mit dem Elektroneutralitätsprinzip, und wirkt in vielen Fällen gegen die aus der  $\sigma$ -Bindung resultierenden Polarisationswirkungen des Metallions auf den Liganden.<sup>14)</sup>

Bei Metall(II)-Komplexen von N-Salicylaldiminen mit verschiedenen Substituenten am Benzolkern, am  $\alpha$ -C-Atom oder am Stickstoffdonoratom treten unterschiedliche Konfigurationen (Geometrien) auf.<sup>15)</sup>

Die Variation der Konfiguration kann am Beispiel der Nickel(II)-Komplexe verdeutlicht werden. So sind Bis(N-Alkyl)- oder Bis(N-Aryl-salicylaldimantol)Nickel(II)-Komplexe grundsätzlich quadratisch-planar im Festkörper. In Nicht-Donor-Lösungsmitteln allerdings existiert eine Gleichgewichtsmischung aus isomeren und assoziativen Formen :<sup>1,2,16)</sup>

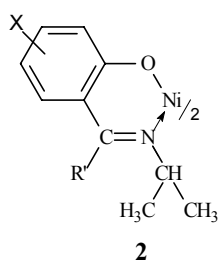


In der assoziativen Form ist das Nickel(II)-Ion sechsfach koordiniert. Aber die Isolierung der isomeren Paare im Festkörper ist bisher nicht gelungen.

Die Gleichgewichte verschieben sich in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und der Temperatur. Die Komplexe mit R = H, R' = Me, X = H, 5-Cl, 5-Br wurden in zwei Formen mit unterschiedlichen Eigenschaften isoliert. Eine ist planar und diamagnetisch, die andere assoziativ und paramagnetisch<sup>9)</sup>.

Die Existenz der Gleichgewichtsmischung von unterschiedlichen Spezies in Lösung ermöglicht eine Isolierung unterschiedlicher Isomere. Mit  $R' = t\text{-Butyl}$  (Abb.2.1) nimmt der Bis(Schiff-Base)Nickel(II)-Komplex wegen seiner großen sterischen Beschränkungen eine pseudotetraedrische Konfiguration ein. Andererseits wird die quadratisch-planare Konfiguration mit entsprechenden n-Alkylsubstituenten im Komplex eingenommen. Wenn R ein  $\alpha$ -verzweigter Alkyl-Rest ist, liegt die sterische Beschränkung ungefähr zwischen t-Butyl- und n-Alkyl-Resten, und man erwartet eine Gleichgewichtsmischung aus unterschiedlichen Konfigurationen. Allerdings wurde nur die planare Verbindung isoliert, und diese Konfiguration bleibt in nicht-donor-aktiven Lösungsmitteln erhalten.<sup>16)</sup>

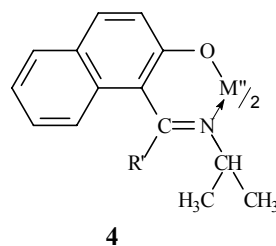
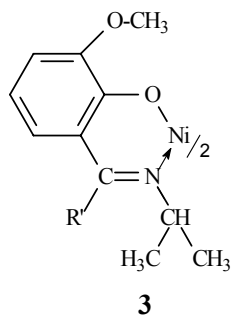
Die Synthese der Nickel(II)-Komplexe vom Typ **2** in Abb. 2.1. mit  $R = \text{iso-Propyl}$  (*i*-Pr) und  $R' = \text{H}$  führt zur Bildung der Komplexe **2** mit entweder planarer oder tetraedrischer Konfiguration, die von X abhängt.<sup>1)</sup> Die erhaltenen Komplexe werden als Typen (**A**) und (**B**) klassifiziert.<sup>16)</sup>



(**A-1**). Es kann nur eine tetraedrische Form isoliert werden, wenn  $X = \text{H}$  ist.

(**A-2**). Es kann nur eine planare Form isoliert werden, wenn  $X = 5\text{-Br}, 5\text{-Cl}, 5\text{-NO}$  ist.

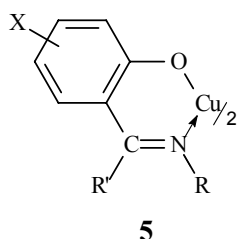
(**B**) . Beide, die planare und tetraedrische Form, können isoliert werden, wenn  $X = 3\text{-CHO}$  (**3**),  $3\text{-NO}_2$  und  $5,6\text{-Benzo}$  (**4**) ist.



Die Nickel(II)-Verbindung vom Typ **3** wurde in zwei isomeren Formen, olivgrüne und rot-braune Kristalle, erhalten. Magnetische und spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass die rot-braune Form pseudotetraedrisch und die olivgrüne planar ist.

Die Verbindungen vom Typ **4** wurden auch in zwei Formen, als olivgrüne bzw. rotbraune Kristalle erhalten. Die rotbraune Form ist paramagnetisch und weist ein typisches elektronisches Spektrum von tetraedrischen Nickel(II)-Komplexen auf. Das Muster des Röntgen-Pulver-Diffraktogramms ähnelt dem entsprechender Zink(II)-Komplexe mit tetraedrischer Konfiguration.<sup>16)</sup>

Die Stereochemie der Kupfer(II)-Komplexe von Schiff-Basen ist vielseitiger als die der Nickel(II)-Komplexe.<sup>2, 5, 17)</sup> Die Cu(II)-Komplexe vom Typ **5** mit R = n-Propyl oder



n-Butyl sind planar. Im Fall von R = Me gibt es drei verschiedene Konfigurationen. Bei R = t-Butyl sind die Kupfer(II)-Komplexe wegen der sterischen Beschränkung der sperrigen t-Butyl-Gruppen tetraedrisch.<sup>16)</sup>

Wenn R in **5** iso-Propyl (i-Pr) ist, liegt die sterische Beschränkung ungefähr zwischen dem t-Butyl- und n-Alkyl-Rest, und die Komplexe werden entweder planar oder tetraedrisch isoliert. Die Konfiguration der Komplexe hängt also ebenfalls vom Substituenten X ab.<sup>1, 16)</sup>

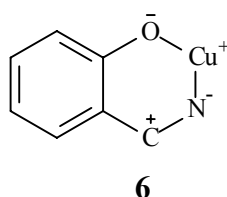
Zwei isomere Formen von Komplex **5** mit R = i-Pr und X = 3-CH<sub>3</sub>O wurden isoliert. Beide besitzen eine verzerrt-planare Konfiguration. Die olivgrüne Form erhält man durch Verdampfen einer methanolischen Lösung des Rohproduktes bei 5° bis 10°C. Die rotbraune Form erhält man durch Rekristallisieren des Rohproduktes aus organischen nicht-koordinierenden Lösungsmitteln.<sup>16)</sup>

Die Bis(N-Alkyl-salicylaldiminato)Metall(II)-Komplexe haben untereinander analoge Eigenschaften. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse demonstriert, dass der Bis(N-iso-Propyl-salicylaldiminato)Nickel(II)-Komplex isomorph mit den analogen Komplexen des Kobalt(II), Zink(II), und Kupfer(II) ist. Die Komplexe von Co(II), Ni(II), Zn(II) sind praktisch isometrisch, die Gitterkonstante der Kupfer(II)-Komplexe weicht allerdings etwas von jener der drei anderen Komplexe ab. Allerdings ist der Unterschied so klein, dass eine pseudotetraedrische Struktur auch dem Kupferkomplex zugeordnet werden kann.<sup>16)</sup>

Bei der Komplexbildung verändert sich auch die Distribution der Elektronendichte sowohl im Chelatring als auch im Benzolkern. In diesem Fall verschiebt sich die Elektronendichte

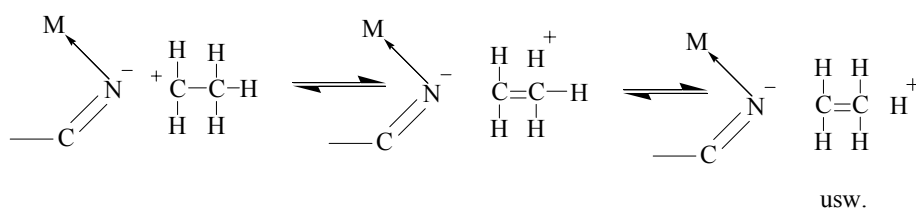
am Donatoratom und die Substituenten am Stickstoff bzw. am C-7 (Abb.2.1.) beteiligen sich durch eine Hyperkonjugation. Diese Redistribution der Elektronendichte manifestiert sich in kleinen geometrischen Veränderungen im Komplexmolekül.<sup>5)</sup> Die Diskussion über diese geometrischen Veränderungen werden anhand des Beispiels der Bis(Schiff-Basen) Kupfer(II)-Komplexe angeregt.

Im Salicylaldiminato-Komplex ist die Elektronendichte an den Sauerstoff- und Stickstoff-Atomen höher als am Kohlenstoff- und Kupferatom. Das Grundskelett der typischen Alkyl- oder Aryl-salicylaldiminato-Komplexen kann als ein Heterocyclensystem **6** betrachtet werden :<sup>5,18)</sup>



Die Elektronenladungen am Sauerstoff und Stickstoff beziehen sich auf elektronische und strukturelle Konsequenzen. In erster Konsequenz wird der Sauerstoff zunehmend  $sp^3$  hybridisiert. Als eine weitere Konsequenz bedingt das Metall unter dem Einfluss der erhöhten Elektronendichte auf dem Donatoratom, besonders am Stickstoff, eine tetraedrische Bindungsgeometrie. Die Anwesenheit der Methylgruppe am C-7 (siehe Abb. 2.1) erhöht, wie beim Bis(*o*-Hydroxyacetophenon-iminato) Komplex, die  $sp^3$  Hybridisation von Sauerstoff durch eine Induktion bzw. Hyperkonjugation.<sup>5)</sup>

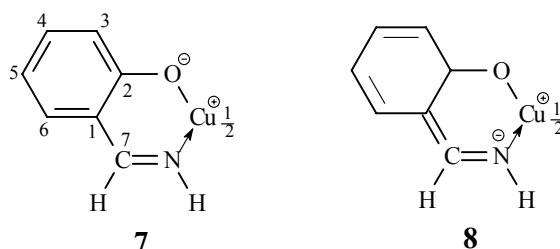
Der Prozess, der zur Elektronendrift im Chelatring führt, wird als ein Beitrag der Hyperkonjugation angesehen. Auf diese Art erhöht sich das Vermögen eines Stickstoffsubstituenten (R) im Chelatring Elektronendichte zu akkumulieren und somit seine Fähigkeit ein positives Zentrum auf seinem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom zu stabilisieren. Die Hyperkonjugation, die zu einer solchen Umverteilung der Ladung führt, wird besonders effektiv sein, wenn eine Methylgruppe am C- $\alpha$  gebunden ist.<sup>18)</sup>



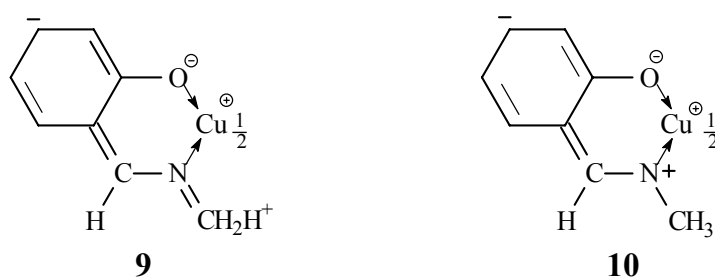
**Abb.2.2.** Ladungsumverteilung bei Substituenten am N-Atom

Diese Ladungsumverteilung ist nicht auf den Stickstoffsubstituenten beschränkt, sondern auch relevant für den Methylsubstituenten am C-7 (Abb. 2.2) und die am Benzolring gebundene Gruppe. Der Effekt dieser Ladungsumverteilung ist die resultierende Elektronenladung an den Donatoratomen. Er bedingt auch kleine geometrische Änderungen im Molekül.<sup>5)</sup> Die Konsequenz der Ladungsumverteilung ist die Bildung verschiedener kanonischer Formen, um die Struktur der Komplexe zu beschreiben.

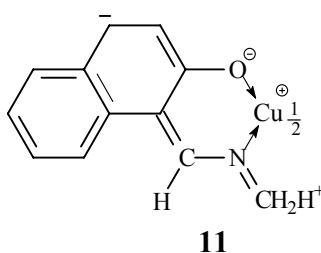
Die dominante kanonische Form des Bis(N-Salicylaldiminato)Cu(II)-Komplex ist wahrscheinlich **7**, in der über die Ladungstrennung eine formale Ionisation von Atomen erreicht wird.



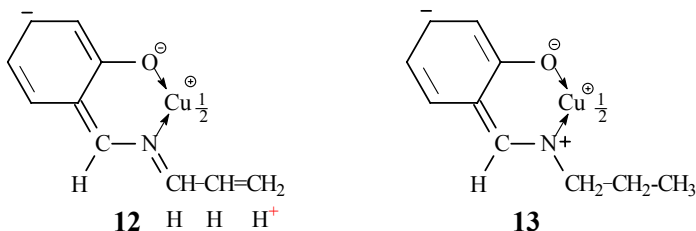
Überlegungen zu den gefundenen Bindungslängen im Chelatring zeigen, dass auch die Alternative **8** signifikant ist. Es muss beachtet werden, dass die Situation zweifellos komplexer ist als durch diese zwei Strukturen repräsentiert, da oft gefunden worden ist, dass der Benzolring drei aufeinander folgende kurze Bindungen (C -3 zu C -6) und drei lange (C -6 zu C -3) hat. Bestimmte Substituenten verlagern das Gewicht der kanonischen Strukturen. Aus diesem Grund wird angenommen, dass im am Stickstoff durch die Methylgruppe substituierten Komplexe, (N-Methyl-salicylaldiminato)Cu(II),



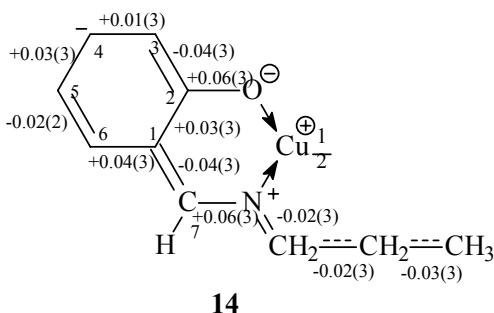
die Enaminstrukturen **9** und **10** signifikant sein sollten. Sie dürften sich in einer Verminderung des N-C Abstandes äußern. Diese Bindungsabstandsverminderung sieht man beim Bis(5,6-Phenyl-salicyliminato) Kupfer(II)-Komplex **11**.<sup>5)</sup>



Bei Strukturen mit längeren Substituenten kommt es zu Veränderungen, z.B. beim Bis(N-n-Propyl-salicylaldiminato)Cu(II)-Komplex.<sup>20)</sup> Die zusätzliche Hyperkonjugation in der Propylgruppe scheint einen planaren Komplex zu stabilisieren. Durch die Verstärkung der kanonischen Strukturen **12** und **13** wird die drei-dimensionale elektronische Ausdehnung des Donators verhindert.

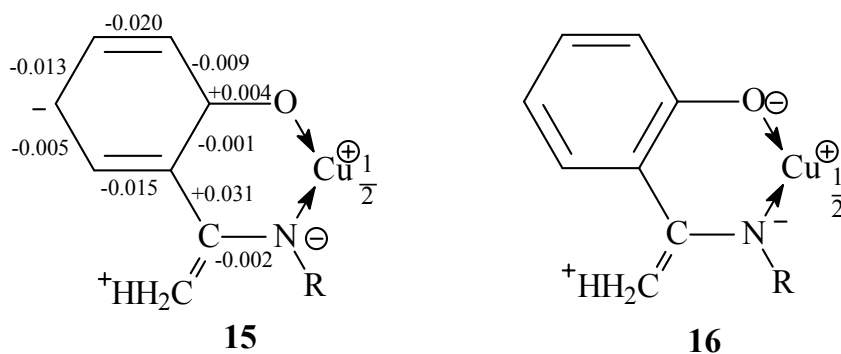


Die Differenzen der Bindungslängen von „den erwarteten“ Werten werden in **14** gezeigt.<sup>21)</sup>

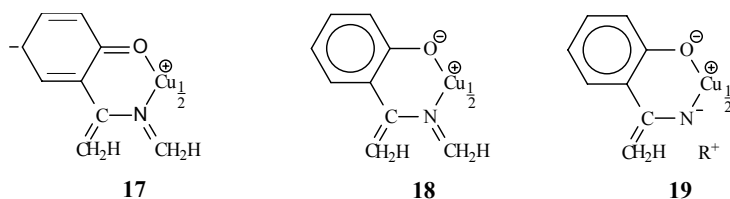


Der Effekt von Struktur **14** ist eine Zunahme der Elektronendichte am C(4), und somit ist signifikant, dass der aromatische Ring eine leichte Boot-Konformation hat.<sup>5)</sup>

Die Struktur eignet sich auch, um den elektronischen Effekt des Methylsubstituenten auf C-7 zu betrachten. Es ist nicht klar, ob der Effekt der Methylgruppe induktiv oder hyperkonjugativ ist. Aber es ist signifikant, dass die Bindungslänge C(1) - C(7) im *o*-Hydroxyacetophenoniminato-Komplex 0.31 Å länger als der entsprechende Abstand im Salicylaldiminato Komplex ist und dass die C-C-Benzolringbindungen kürzer sind. Es ist wahrscheinlich, dass der Beitrag der kanonischen Formen **15** und **16** signifikant ist.<sup>5, 21)</sup>

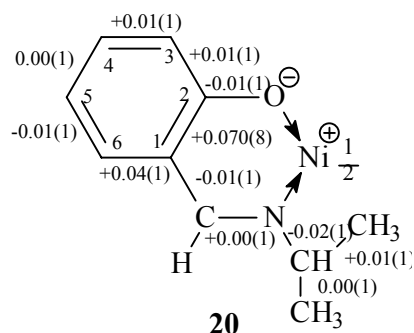


Wenn R = Methyl ist, gibt es drei unterschiedliche N-C(Methyl) Bindungslängen, die durch einen Beitrag der kanonischen Formen **17** und **18** erklärt werden können. Wenn R = *i*-Butyl bzw. 2-Phenylethyl ist, ist die N-C(R) Bindungslänge größer als der erwartete Wert, was sich durch die kanonische Form **19** erklären lässt.



Als eine Konsequenz der Methylsubstitution an C -7 tritt eine Elektronenladung am Benzolring auf. Das ermutigt deshalb zu der Annahme, dass dieser Ring eine kleine Tendenz zur Ausbildung der Boot-Konformation in beinahe jedem Hydroxyacetophenon-iminato-Komplex hat.<sup>5,21)</sup> Daraus folgt, dass die Methylgruppe an C -7 eine solche elektronische Wirkung auf die Donatoratome und auf die aromatischen Gruppen hat, die offensichtlich die Ausbildung der Hyperkonjugation begünstigt.

Beim Nickel(II) Komplex mit N-*i*-Propylsalicylaldimin **20** ist die Situation im Vergleich zum entsprechenden Kupfer(II)-Komplex leicht verändert. Der Unterschied bei den Bindungslängen suggeriert, dass die *i*-Propylgruppe grundsätzlich unverändert ist.

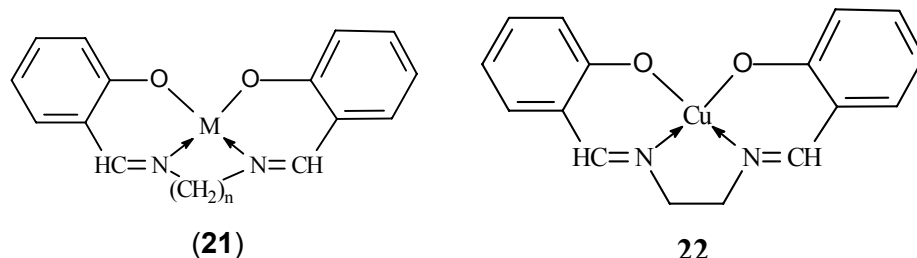


Die Möglichkeit der Ausbildung des Carbonium-Ions des *i*-Propyls tritt auf, wenn es an C(3) einen Alkylsubstituenten gibt. Es resultiert eine signifikante Verlängerung der N-C (iso-Propyl)-Bindungslänge.<sup>5, 22)</sup>

Die Komplexbildung verändert somit die Konformation des Ligandmoleküls, seine Bindungslängen und Bindungswinkel. Die Herausbildung einer Hyperkonjugation beeinflusst somit Bindungsordnung bzw. Bindungslänge, und damit auch die Bindungskräfte. Diese Effekte sind spektroskopisch indizierbar (IR-, NMR-, und UV/VIS Spektren).

## 2.2. Salen-Komplexe

Quadridentate Liganden, Salenliganden werden gebildet, wenn zwei Stickstoffdonatoren eines Bis-Chelates über eine Brücken-Gruppe (**21**) verbunden werden.<sup>5,23</sup> Die Brücken-Gruppe ist meist eine  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  Kette, kann aber auch länger sein. Ein Beispiel für solche Komplexe ist die Kupferverbindung (**22**), die als Dimer existiert.<sup>24,25</sup>



Bei Metall-Salen-Komplexen gibt es Möglichkeiten, zusätzliche Liganden in die axialen Positionen einzuführen. Im Dimeren des  $[\text{Fe}(\text{salen})\text{Cl}]_2$ -Komplexes befinden sich zwei Chlorid-Ionen in axialen Positionen.<sup>24,26,27,28</sup> Kobalt-salen-Komplexe existieren auch als Dimere. Bei der Beteiligung von Sauerstoff und Lösungsmittel (DMF) entsteht  $[\text{Co}(\text{salen})]_2\text{O}_2(\text{DMF})_2$  als Dimer, in welchem die beiden Kobalt-Ionen durch eine Sauerstoff-Sauerstoff Brücke verbunden sind.<sup>24,29</sup> Der Nickel(salen)<sub>2</sub>-Komplex existiert als diamagnetischer dimerer Komplex mit Metall-Metall Wechselwirkungen.<sup>24, 30,31</sup>

Der Zn(salen)<sub>2</sub>-Komplex ist im festen Zustand als Monohydrat erhältlich, und die Ligand-anordnung ist quadratisch-pyramidal. Das Wassermolekül lagert sich in der axialen Position an.<sup>32</sup>

Die voll besetzten d-Orbitale der Zink-Schiff-Base-Komplexe ermöglichen vereinfachte Interpretationen von physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungen. Man verwendet die Verbindungen für die Zuordnung elektronischer Spektren, da in Abwesenheit der elektronischen Übergänge zwischen den Metall-d-Orbitalen die Absorptionen der Liganden und der *Charge-Transfer* Übergänge leichter erkannt werden.<sup>24, 33</sup>



## 2.3. Spektroskopische Charakterisierung von Komplexverbindungen

### 2.3.1. UV/VIS-Spektren

#### 2.3.1.1. Grundlagen der UV/VIS-Spektroskopie

Wird eine chemische Verbindung von elektromagnetischen Wellen durchstrahlt, so kann sie mit der Strahlung in Wechselwirkung treten. Hierbei werden bestimmte Wellenlängenbereiche mehr oder weniger stark von der Substanz absorbiert. Trägt man die durchgelassene Strahlungsenergie gegen die Frequenz ( $\nu$ ), die Wellenzahl ( $\bar{\nu}$ ) oder die Wellenlänge ( $\lambda$ ) auf, so erhält man ein Transmissionsspektrum.<sup>33)</sup>

Die Absorption der Strahlung folgt dem Lambert-Beer-Gesetz :

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Die Absorption ist der Konzentration ( $c$ ) und der Schichtdicke der durchstrahlten Substanz ( $d$ ) proportional. Die Proportionalitätskonstante  $\epsilon$  (meist in  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) wird als molarer *Extinktionskoeffizient* bezeichnet, er ist wellenlängenabhängig und für die betreffende Substanz charakteristisch.<sup>33,34)</sup>

Die Art der Anregung der Atome oder Moleküle ist abhängig von der Frequenz der absorbierten Strahlung. Organische Verbindungen absorbieren normalerweise ultraviolette und manchmal sichtbare Strahlung. Bei den üblicherweise durchgeführten Messungen beobachtet man Absorptionsbanden. Die Lichtabsorption im ultravioletten und sichtbaren Bereich ist mit einer Anregung von Elektronen verknüpft.<sup>34)</sup>

Das Elektronensystem eines Moleküls kann nur in bestimmten Energiezuständen existieren. Das Molekül befindet sich normalerweise im stabilsten, energetisch tiefsten Zustand (Grundzustand). Durch Zufuhr von Lichtenergie geht es in angeregte Zustände über. Die dabei aufgenommene Energie ist mit der Absorptionsfrequenz bzw. –wellenlänge verknüpft.<sup>34)</sup>

Nicht jeder Übergang vom Grund- in einen Anregungszustand ist erlaubt. Die Auswahlregeln machen Aussagen darüber, welche Übergänge erlaubt bzw. verboten sind. Das Spin-Verbot besagt, dass sich der Gesamtspin  $S$  bzw. die Multiplizität  $M = (2S + 1)$  während des Übergangs nicht ändern darf. Vom Symmetrie-Verbot spricht man, wenn Elektronenübergänge zwischen Orbitalen gleicher Parität untersagt sind.<sup>34)</sup>



Eine Klassifizierung der Elektronenübergänge lässt sich mit Hilfe der beteiligten Molekülorbitale treffen. Man ordnet den für die Lichtabsorption verantwortlichen

Elektronen-Energieniveaus zu, wobei jedes Energieniveau von höchstens zwei Elektronen besetzt ist. Diese Energieniveaus werden als  $\sigma$ -,  $\pi$ - und  $n$ -Orbitale bezeichnet. Entsprechend werden die Elektronenübergänge (Banden) kurz mit  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  usw. bezeichnet (Abb.2.3.1).<sup>34)</sup>

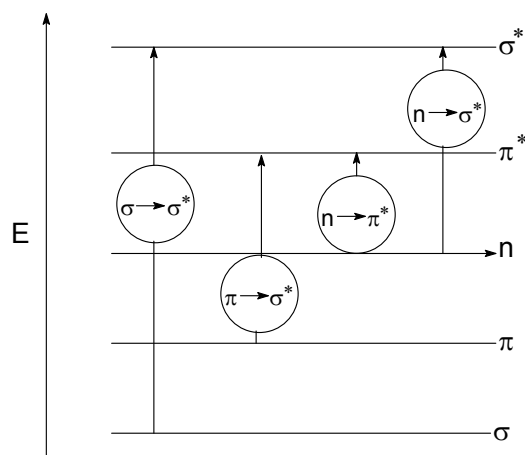


Abb. 2.3.1. Molekülorbitale und Elektronenübergänge

Die Lage der Absorptionsbanden hängt von der Natur des Elektronenübergangs ab. Atomgruppierungen, die eine Absorption im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich aufweisen, nennt man Chromophore. Chromophore sind also Gruppen, die  $\pi$ -Bindungen bzw. freie Elektronenpaare enthalten.<sup>34,36)</sup> Durch sterische, induktive und mesomere Effekte wird die Absorptionslage allerdings stark beeinflusst.

Für eine  $C=N$ -Gruppe in Konjugation mit anderen Doppelbindungen treten Verschiebungen nach längeren Wellenlängen (bathochrome Verschiebung) im Vergleich zu einer isolierten  $C=N$ -Bindung auf. Ein Molekül mit einer  $C=N$ -Gruppe, die mit einem substituierten Benzolring wie bei Salicylaldimin konjugiert ist, hat zwei Absorptionsbanden im UV-Bereich: Eine intensive Absorptionsbande bei etwa 310 nm, welche den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang repräsentiert. Die schwache Bande bei 390 nm ordnet man einem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zu.<sup>35)</sup>

Eine cyclische, konjugierte Verbindung wie Benzol zeigt drei Absorptionsbanden, deren Intensität zu kürzeren Wellenlängen hin zunimmt. Sie werden als  $\alpha$ -, p-,  $\beta$ -Bande bezeichnet. Die drei Banden treten bei 254 nm, ( $\alpha$ -Bande,  $\epsilon_{\max}$  204), bei 203 nm (p-Bande,  $\epsilon_{\max}$  7400) und bei 184 nm ( $\beta$ -Bande,  $\epsilon_{\max}$  60.000) auf.<sup>34)</sup>

Eine Einführung eines Substituenten erniedrigt die Symmetrie des Benzols, vergrößert das chromophore System und verändert die Orbitalenergie und damit die Absorptionen, wobei die Lage der p- und  $\alpha$ -Bande vertauscht sein kann. Die  $\alpha$ -Bande gewinnt an Intensität und

verliert häufig an Feinstruktur. Die Einführung von zwei oder mehr Substituenten am Benzol-Kern bewirkt insbesondere dann starke Veränderungen gegenüber den Spektren der entsprechenden monosubstituierten Benzol-Derivate, wenn ein elektronenziehender mit einem elektronenschiebenden Rest kombiniert wird. In diesem Fall ist die Vergrößerung des Chromophors mit der Möglichkeit eines intramolekularen *Charge-Transfer*-Übergangs verbunden.<sup>34)</sup>

### 2.3.1.2. Absorptionsspektren von Komplexen

Die Lichtabsorption von Komplexen  $ML_n$  beruht im Wesentlichen auf Übergängen von (a) bindenden Elektronen im Liganden L, (b) nicht-bindenden Elektronen des Zentralatoms M und (c) bindenden Elektronen zwischen M und L.<sup>36)</sup>

Durch die Komplexbildung zwischen Liganden und Metall werden Elektronen des Liganden polarisiert. Die Polarisation ist proportional zur Elektronenaffinität der Kationen und umgekehrt proportional zum Radius der Kationen. Allerdings tritt nur eine kleine Verschiebung der Ligandabsorptionen bei Komplexbildung auf.<sup>36)</sup>

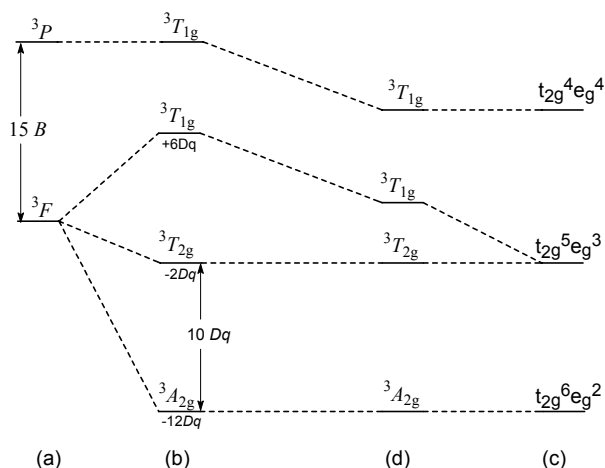
Bei den Übergängen von nicht-bindenden Elektronen des Kations handelt es sich um Übergänge zwischen d-Orbitalen. Sie werden auch als Ligandenfeldübergänge bezeichnet, weil die Energieentartung der d-Orbitale im Ligandenfeld aufgehoben wird.

Die Spaltung der Orbitale hängt von der Symmetrie des Ligandenfeldes ab. Im oktaedrischen Ligandenfeld spalten die d-Orbitale in zwei Orbitalgruppen.  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) und  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ), im tetraedrischen Ligandenfeld ebenfalls in die zwei Gruppen  $t_2$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) und  $e$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ), aber mit umgekehrter Energieniveaunordnung im Vergleich zu der im oktaedrischen Feld auf. Die elektronischen Verhältnisse in den d-Orbitalen können mit Hilfe der Russel-Saunders-Termsymbole ausgedrückt werden. Außerdem wird eine weitere Aufspaltung der Orbitale durch eine Verzerrung des Ligandenfeldes hervorgerufen. Beispielhaft sei dies an einem  $d^8$ -Ion im oktaedrischen Ligandenfeld gezeigt.<sup>37)</sup>

Bei Lichtabsorptionen tritt ein Elektronenübergang vom Grundzustand zu einem angeregten Zustand auf. Der Übergang ändert die Elektronenanordnung in den Orbitalen. Ein  $d^8$ -Ion besitzt die Russel-Saunders-Terme  $^3F$  und  $^3P$ , wobei es sich bei dem  $^3F$ -Zustand um den Grundzustand handelt. Im oktaedrischen Feld spalten diese nach  $^3A_{2g}$ ,  $2\ ^3T_{1g}$ ,  $^3T_{2g}$  auf. Somit gibt es drei mögliche Übergänge bzw. drei Banden in den UV/VIS-Spektren (Abb. 2.3.2)<sup>38)</sup>

$${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g} \quad (v_1), \quad {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g} \quad (v_2), \quad {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g} \quad (v_3)$$

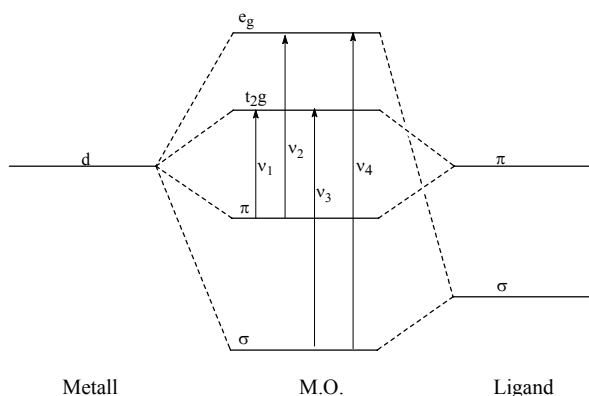
Durch Die UV/VIS-Spektren von d-d Übergängen können die verschiedenen Farben der Übergangsmetallkomplexe erklärt werden, und es lassen sich Aussagen über die Stereochemie der Komplexe machen



**Abb. 2.3.2.** Das Korrelationsdiagramm für  $d^8$ -Ion im oktaedrischen Feld. (a) sphärisch gestörte Zustände des freien Ions, (b) Zustände im schwachen oktaedrischen Feld, (c) elektronische Konfigurationen in einem starken oktaedrischen Feld, (d) Zustände im starken oktaedrischen Feld, einschließlich interelektronische Abstoßung

Einige Komplexe haben sehr intensive Banden sowohl im UV als auch im sichtbaren Bereich. Diese werden durch *Charge-Transfer*-Übergänge hervorgerufen. Es gibt zwei Arten von *Charge-Transfer*-Übergängen, (a) vom Liganden zum Metall und (b) vom Metall zum Liganden. Der Übergang (a) tritt bei Komplexen mit Liganden, die besetzte  $\pi$ -Orbitale niedriger Energie haben, die mit leeren d-Orbitalen entsprechender Symmetrie wechselwirken, auf. Somit gibt es folgende Übergänge zwischen den Orbitalen (Abb. 2.3.3):<sup>38)</sup>

- $v_1 \quad \pi \rightarrow t_{2g}(\pi^*)$
- $v_2 \quad \pi \rightarrow e_g(\sigma^*)$
- $v_3 \quad \sigma \rightarrow t_{2g}(\pi^*)$
- $v_4 \quad \sigma \rightarrow e_g(\sigma^*)$



**Abb. 2.3.3.** Vereinfachtes Molekularorbitaldiagramm um potentielle Liganden zu Metall *Charge-Transfer*-Übergänge zu zeigen

Ligand zu Metall *charge transfer* Übergänge treten häufig bei Halogenokomplexen auf. Der Metall zu Ligand ( $M \rightarrow L$ ) *charge transfer* Übergang tritt bei Komplexen mit Liganden, die leere  $\pi$ - oder leere  $\pi^*$ -Orbitale niedriger Energie haben, auf. Diese  $\pi$ - bzw.  $\pi^*$ -Orbitale der Liganden wechselwirken mit den besetzten d-Orbitale entsprechender Symmetrie ( $t_{2g}$ ). Der *Charge-Transfer*-Übergang findet bei niedrigerer Anregungsenergie als der  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang im Liganden, statt.

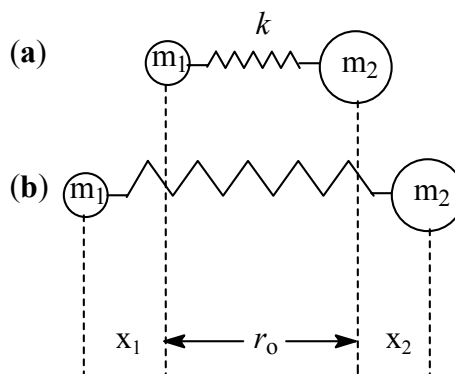
Einige Liganden haben sowohl besetzte  $\pi$ - als auch leere  $\pi^*$ -Orbitale, somit existieren beide Arten von *Charge-Transfer*-Übergängen  $\pi \rightarrow d(M)$  und  $d(M) \rightarrow \pi$  Absorptionen. Als Beispiel sei das quadratische-planare  $Ni(CN)_4^{2-}$ -Ion angeführt. Das Spektrum zeigt drei starke Banden bei  $32.700\text{ cm}^{-1}$ ,  $35.200\text{ cm}^{-1}$  und  $37.600\text{ cm}^{-1}$ .<sup>38)</sup> Der Komplex hat ein niedriges  $\pi^*$ -Orbital mit  $a_{2u}$ -Symmetrie. Diese drei Banden resultieren aus Elektronenübergängen von den  $d_{xy}$ ,  $d_z^2$ , und  $d_{xz}$  Orbitalen zum  $\pi^*$  Orbital.<sup>39)</sup>

## 2.3.2. Das Infrarotspektrum

### 2.3.2.1. Entstehung und Interpretation des Infrarotspektrums<sup>34,41)</sup>

Molekülschwingungen und -rotationen werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt. Die IR-Strahlung schließt sich an den sichtbaren Bereich nach längeren Wellen hin verschoben an. Die Lage einer Absorption im Infrarot-Spektrum kann in Einheiten der Wellenlänge,  $\lambda$  (in nm) bzw. der Wellenzahl,  $\bar{\nu}$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben werden. Eine unmittelbare Messung der Molekülschwingungen als Absorption im Infrarot-Spektrum ergibt eine Möglichkeit für die Identifizierung der Molekülstruktur bzw. deren Veränderungen, da Molekülschwingungen und -rotationen von der Art der Bindung zwischen Atomen im Molekül abhängen.<sup>40)</sup>

Um die Vorgänge bei der Entstehung eines Infrarot-Spektrums zu verstehen, kann man ein einfaches Modell der klassischen Mechanik nutzen (Abb. 2.3.4). Bei diesem Modell werden Atome als Punktmassen betrachtet, und ein einfaches zweiatomiges Molekül wird als zwei Punktmassen  $m_1$  und  $m_2$ , die durch eine elastische Feder verbunden sind, verkörpert, (a). Wenn man den Gleichgewichtsabstand  $r_0$  der beiden Massen um den Betrag  $x_1 + x_2$  dehnt, (b), wird eine rücktreibende Kraft  $\mathbf{K}$  entstehen. Beim Loslassen schwingt das System um die Gleichgewichtslage,<sup>34)</sup> Abb. 2.3.4.



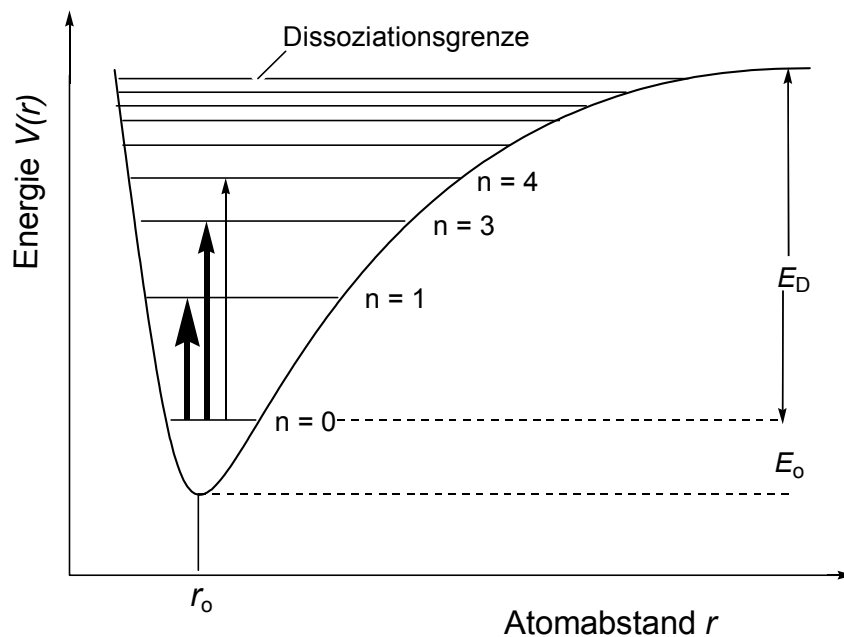
**Abb. 2.3.4.** Mechanisches Modell eines schwingenden zweiatomigen Moleküls (Auslenkung  $\Delta r = x_1 + x_2$ )

Um die Energie bzw. Frequenz der Schwingung zu berechnen, soll das oben beschriebene Modell als ein harmonischer Oszillator betrachtet werden. Entsprechend der potentiellen Energie des harmonischen Oszillators lassen sich die Schwingungsfrequenz ( $\nu_{\text{osc}}$ ) und Schwingungsenergie ( $E_{\text{vib}}$ ) eines zweiatomigen Moleküls nach dem mechanischen Modell ausrechnen,<sup>34)</sup> Gl.(1).

$$\nu_{\text{osc}} = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

$$E_{\text{vib}} = h\nu_{\text{osc}}$$

Die Konstante  $k$ , im mechanischen Modell die Federkonstante, ist im Molekül ein Maß für die Bindungsstärke zwischen den Atomen. Je stärker die Bindung ist, desto höher ist die Schwingungsfrequenz.



**Abb. 2.3.5.** Potentialkurve des anharmonischen Oszillators ( $E_0$  Nullpunktenergie;  $E_D$  Dissoziationsenergie). Die unterschiedliche Pfeilstärke entspricht unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten.

Wenn man den anharmonischen Effekt, die Dissoziation des Moleküls bei Einstrahlung genügend hoher Energie und die Quantentheorie berücksichtigt, lässt sich anhand der Schrödinger-Gleichung die Energie für einen Schwingungsübergang  $\Delta E_{\text{vib}}$  (ohne Rotationsteil) als die Differenz zweier benachbarter Energieeigenwerte  $E_{n+1}$  und  $E_n$  definieren.<sup>42, 43)</sup>

$$G(n) = \frac{E_{\text{vib}}}{hc} = \omega_e \left(n + \frac{1}{2}\right) + \omega_e x_e \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(n + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (2)$$

$\uparrow$   
 harmonische  
Beitrag

$\uparrow$   
 erster  
anharmonischer  
Beitrag

$\uparrow$   
 zweiter  
anharmonischer  
Beitrag

$$\Delta G(n) = G(n+1) - G(n)$$

Aus Abb. 2.3.5 ist ersichtlich, dass bei Anregung einer Schwingung im Molekül sich der Übergang des Schwingungszustandes mit der Quantenzahl  $n$  in einen höheren Zustand, z.B. mit  $n+1$ , ergibt. Durch Absorption eines Lichtquants wird der Übergang verursacht. Die Energiedifferenz entspricht dabei der Energie des Lichtquants (Resonanzbedingung). Der Übergang von  $n = 0$  nach  $n = 1$  wird als Grund- oder Normalschwingung, von  $n = 0$  nach  $n = 2$  als erste Oberschwingung bezeichnet, die ungefähr die doppelte Frequenz aufweist. Die Wahrscheinlichkeit dieser Übergänge nimmt mit zunehmender Größe des Quantensprunges stark ab.<sup>34)</sup>

Neben den Quantenbedingungen hängen der Auftritt und die Intensität von Banden noch vom Dipolmoment eines Moleküls ab. Das infrarote Licht wird nur dann absorbiert, wenn sich bei der Schwingung des Moleküls das Dipolmoment ändert.

Ein komplexes Molekül besitzt viele Schwingungsmöglichkeiten. Wegen der drei unabhängigen Raumkoordinaten jedes Atomes hat ein Molekül aus  $N$  Atomen  $3N$  Freiheitsgrade ( $n$ ). Die Zahl der eigentlichen Schwingungsfreiheitsgrade  $n$  reduziert sich wegen Translationsbewegungen und Rotationen des Moleküls zu  $n = 3N - 5$  für lineare Moleküle und  $n = 3N - 3$  für nichtlineare Moleküle. Diese Schwingungen unterscheidet man je nach Schwingungsform in :

- Valenzschwingungen ( $v$ ) : dabei ändern sich die Bindungslängen
- Deformationschwingungen ( $\delta$ ): dabei ändern sich die Bindungswinkel, während die Bindungsabstände annähernd konstant bleiben.

Nach dem Symmetrieverhalten unterscheidet man zwischen :

- symmetrischen Schwingungen (s)- : Verlaufen unter vollständigem Erhalt der Molekülsymmetrie;
- antisymmetrischen Schwingungen (as)- : unter Verlust eines oder mehrerer Symmetrieelemente;
- entarteten Schwingungen (e)- : unterschiedliche Schwingungen, die wegen gleichen Energieinhaltes bei der gleichen Frequenz absorbieren und daher nur zu einer Absorptionsbande führen.

Es ist nützlich vor der Interpretation des IR-Spektrums den infraroten Bereich in Regionen zu unterteilen. Zwischen  $3700\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  treten Valenzschwingungsbanden von Atomen mit einfachen Bindungen zu Wasserstoff, wie C-H, O-H und N-H auf. Diese Schwingungen absorbieren bei den höchsten Frequenzen, was eine Folge der kleinen Masse des Wasserstoffatoms ist. Die Valenzschwingungen der Dreifachbindungen wie



$C\equiv C$  und  $C\equiv N$  treten im Bereich zwischen  $2300 - 2000\text{ cm}^{-1}$  auf. Der Bereich  $2000-1600\text{ cm}^{-1}$  gehört zu den Valenzschwingungen der Doppelbindungen wie  $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C=N$ . Der Bereich von  $1600 - 1000\text{ cm}^{-1}$  wird als „*finger print*“ Region bezeichnet. Dieser Bereich ist wichtig, da zahlreiche, unterschiedliche Banden von Valenzschwingungen und Deformationsschwingungen von einfachen Bindungen wie  $C-O$ ,  $C-C$ ,  $C-N$  und  $C-H$  und entsprechende Banden vom Benzol hier gefunden werden. Im Bereich zwischen  $1000 - 400\text{ cm}^{-1}$  treten die charakteristischen Banden aromatischer Moleküle auf, weshalb er auch als Aromaten-Bereich bezeichnet wird.

### IR-Spektren von linearen Alkanen<sup>34,41)</sup>

Die einfach gebauten Alkane bestehen aus einer Kette von Methylen- ( $CH_2$ -), und Methyl- ( $CH_3$ -) Gruppen. Es treten zwei Arten von Schwingungen, Valenz- und Deformationsschwingungen, auf. Für die Methylgruppe werden die antisymmetrischen Valenzschwingungen bei  $2962 \pm 10\text{ cm}^{-1}$  und die symmetrischen Valenzschwingungen bei  $2872\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Für die Methylen-Gruppe,  $-CH_2-$ , findet man symmetrische Valenzschwingungen und antisymmetrische Valenzschwingungen bei  $2855 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ . Die antisymmetrischen Deformationsschwingungen der  $-CH_3$  und  $-CH_2$ -Gruppe liegen bei  $1460 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ . Die Bande der symmetrischen Deformationsschwingung der  $CH_3$ -Gruppe liegt bei  $1375 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ , wohingegen die Deformationsschwingungen der  $-CH_2$ -Gruppe bei  $1455 \pm 10\text{ cm}^{-1}$  und bei  $720 \pm 10\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten sind, Tab. 2.3.1.

**Tab. 2.3.1.** Die Wellenzahlbereich der Absorption von Alkanen im IR-Spektrum

Valenzschwingungen	Wellenzahlbereich (in $\text{cm}^{-1}$ )
$CH_3\ v_{as}$	$2962 \pm 10$
$CH_3\ v_s$	$2872 \pm 10$
$CH_2\ v_{as}$	$2926 \pm 10$
$CH_2\ v_s$	$2855 \pm 10$
$CH_3\ \delta_{as}$	$1460 \pm 10$
$CH_3\ \delta_s$	$1375 \pm 10$
$CH_2\ \delta$	$1455 \pm 10$
$CH_2\ \delta$	$720 \pm 10$

### Die IR-Spektren von Benzol<sup>34,41)</sup>

Aromatische  $C-H$ - Valenzschwingungen haben Wellenzahlen zwischen  $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ . In diesem Bereich liegen weiterhin die Valenzschwingungsbanden der  $C-H$ -Bindungen. Im Bereich zwischen  $1620 - 1400\text{ cm}^{-1}$  beobachtet man zwei oder drei Banden, die eine wertvolle Möglichkeit zur Identifizierung darstellen. Diese Bande nennt man auch die

Ring-Banden, da es sich um Gerüstschwingungen des aromatischen Ringes handelt. Zwischen  $1200 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  findet man die Banden der ebenen C-H Deformationsschwingungen. Diese Banden sind meist schwach.

Die charakteristischen Banden von Benzolderivaten werden durch nichtebene C-H Deformationsschwingungen hervorgerufen. Diese Banden treten normalerweise zwischen  $1000 - 700 \text{ cm}^{-1}$  auf. Die Zahl und die Lage der Banden in diesem Bereich hängen von der Zahl der Wasserstoffatome am Ring ab und indizieren den Substitutionsgrad. *Ortho*-disubstituierte Benzole zeigen eine intensive Bande zwischen  $810 - 700 \text{ cm}^{-1}$ . Die folgende Tabelle 2.3.3 fasst alle Banden für *ortho*-substituierte Benzole zusammen.

**Tab. 2.3.2.** Die Wellenzahlbereiche von der Absorption *o*-disubstituierter Benzole im IR-Spektrum

Schwingungen	Wellenzahlbereich (in $\text{cm}^{-1}$ )
Aromatisch $\nu_{\text{C-H}}$	3100 – 3000
Ring-Bande	1620 – 1400
Nichtebene $\delta_{\text{C-H}}$	810 – 700

### IR-Absorptionen funktioneller Gruppen (C=O, C=N und OH) <sup>34,41)</sup>

Im Bereich zwischen  $1800 - 1660 \text{ cm}^{-1}$  liegt die Valenzschwingung der Carbonylgruppe C=O. Die Lage der Bande hängt von den Substituenten am Carbonyl-Kohlenstoff ab. Im Falle der Carbonylgruppe von Aceton liegt sie bei  $1715 \text{ cm}^{-1}$ . Arylsubstituenten, z.B. bei Acetophenon verschieben die Bande zu niedrigerer Absorptionsenergie (ca.  $31 \text{ cm}^{-1}$ ) wohingegen gesättigte Substituenten die Bande zu höheren Wellenzahlen ( $1684 \text{ cm}^{-1}$ ) verschieben.

Die C=N-Valenzschwingung liegt bei niedrigerer Absorptionsenergie als die der C=O Gruppe. Die Schwingungen der C=N-Gruppe werden zwischen  $1690\text{-}1630 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Arylsubstituenten am Kohlenstoff der C=N-Gruppe verschieben auch hier, wie bei der C=O-Gruppe, die Lage der Bande zu kleineren Wellenzahlen. N-Benzyliden-methylamin hat eine charakteristische Bande für die C=N-Bindung bei  $1625 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>104)</sup>

Die Banden der OH-Valenz- und Deformationsschwingungen von Phenol liegen im ähnlichen Bereich wie die gesättigter Alkohole. Deshalb werden die beiden Banden bei  $3350 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$  (Valenzschwingung) bzw.  $1350 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$  (ebene Deformationsschwingung) beobachtet.

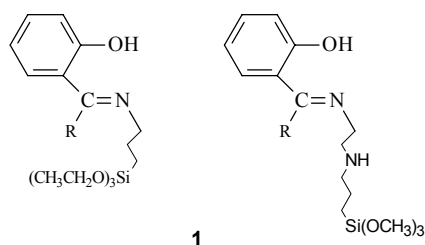
Das Phenol zeigt eine antisymmetrische C-O-Valenzschwingung zwischen  $1300$  und  $1200 \text{ cm}^{-1}$ . Bei etwa  $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$  tritt die Bande der nichtebenen Deformationsschwingung auf. Diese Bande sieht breit aus. Die folgende Tabelle 2.3.3 fasst die Banden der OH-Gruppe des Phenols zusammen.

**Tab. 2.3.3.** Wellenzahlen der Absorptionen von Carbonyl-, Azomethin-, und phenolischen Gruppe im IR-Spektrum

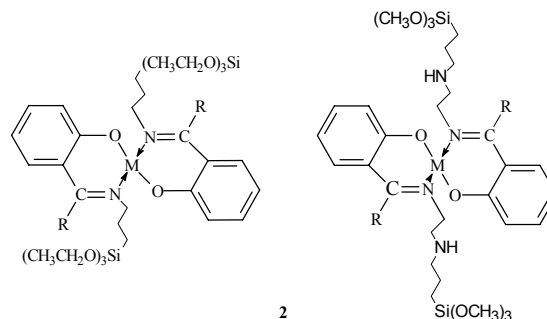
Schwingungen	Wellenzahlbereich (in $\text{cm}^{-1}$ )
C=O	1715-1660
C=N	1690-1630
OH $\nu_{\text{s, as}}$	$3350 \pm 50$
OH $\delta_{\text{e, ne}}$	$1350 \pm 50, 650 \pm 50$
C-O $\nu$	1300 - 1200

### 2.3.2. 2. IR-Spektren der freien Liganden und Komplexe

Im Rahmen dieser Arbeit werden Ligandsynthese und Komplexbildung mittels IR-Spektroskopie verfolgt. Bei der Ligandsynthese findet eine Kondensation der  $\text{NH}_2$ -Gruppen von APTES bzw. AEPTS mit der C=O-Gruppe der 2-Hydroxybenzocarbonylverbindungen statt. Sie führt zur Bildung der C=N-Gruppierungen (**1**).<sup>44)</sup> Die C=N-Gruppe hat eine starke Bande zwischen  $1690$  und  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , wohingegen Banden zwischen  $1300$  und  $1200 \text{ cm}^{-1}$  charakteristisch sind für C-O-Gruppen. Das Auftreten der C=N-Bande zusammen mit der Abwesenheit von Absorptionen der  $-\text{NH}_2$ - und  $>\text{C}=\text{O}$ -Gruppe beweisen, dass die Reaktion zu Schiff-Basen abgelaufen ist.<sup>45,46)</sup>



Die Reaktion der Liganden mit Metallsalzen führt zur Bildung neutraler Komplexe vom Typ **2**



Durch die Komplexbildung ergeben sich Veränderungen bei den (C=N)- und (C-O)-Gruppen des Ausgangsmoleküls. Die Koordination vom Metall am Stickstoff verschiebt Elektronen der C=N-Bindung zum Stickstoffatom. Somit verkleinert sich die

Bindungsstärkekonstante  $k$ , einhergehend mit einer Verschiebung der Absorption der Azomethingruppe zu kleineren Energien. Eine kovalente Bindung zwischen dem Sauerstoff und dem Metall verschiebt die Absorption der (C-O)-Gruppe zu höherer Energie.<sup>47,48)</sup>

### 2.3.3. NMR-Spektren

#### 2.3.3.1 Grundlagen der NMR-Spektroskopie<sup>34, 50, 51)</sup>

Bei der Kernresonanz-Spektroskopie handelt es sich um eine selektive Methode zur Untersuchung der Struktur einer Verbindung.<sup>49)</sup> Komplexe, bestehend aus organischen Liganden und Metallatomen bzw. -ionen, können vor allem mittels der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

Die meisten Atomkerne besitzen einen Eigendrehimpuls  $\mathbf{p}$  (Kernspin) und damit ein magnetisches Moment  $\mu = \gamma \cdot \mathbf{p}$ . Das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  ist eine für die einzelnen Kernsorten charakteristische Konstante. Nach der Quantentheorie gilt

$$p = \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (3)$$

und

$$\mu = \gamma \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$$

$I$  ist die Kernspin-Quantenzahl des betreffenden Atomkerns und kann ganz- oder halbzahlige Werte haben.

Im homogenen, statischen Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  nimmt der Drehimpuls-Vektor  $\mathbf{P}$  bestimmte ausgewählte Winkel zum  $\mathbf{B}_0$ -Vektor ein. In diesen Stellungen beträgt die Komponente von  $\mathbf{p}$  in Feldrichtung

$$p_B = m \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (4)$$

Da die magnetische Quantenzahl  $m$  von  $+I$  bis  $-I$  gehen kann, sind die insgesamt  $(2I+1)$  Eigenzustände aufgespalten. Die sogenannten Kern-Zeeman-Niveaus haben die Energie :

$$\begin{aligned} E_m &= \mu \cdot B_0 = -\gamma \cdot p_B \cdot B_0 \\ &= -\gamma \cdot m \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \\ (m &= +I, \dots, -I) \end{aligned} \quad (5)$$

Für den Wasserstoff- und Kohlenstoffkern ist  $I = \frac{1}{2}$  und somit  $m = \pm \frac{1}{2}$ . Damit erhält man das Energieniveauschema (Abb.2.3.6).

Eingestrahlte Energiequanten vom Betrag  $\Delta E$  bewirken die Spin-Inversion. Als Resonanzbedingung erhält man die Beziehung :

$$h\nu = \Delta E = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \quad (6)$$

Somit erhält man ein Signal für einen bestimmten Kern. Die Empfindlichkeit der Signallagen gegenüber Veränderungen in der Umgebung der gemessenen Kerne ist für die Strukturaufklärung der organischen Verbindungen von herausragender Bedeutung.

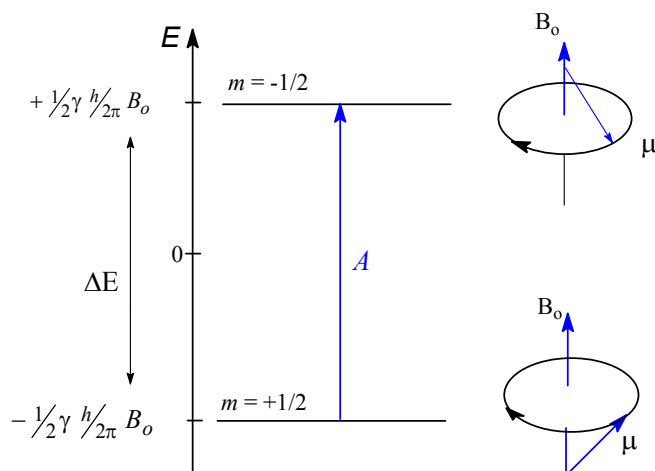


Abb. 2.3.6. Energieniveaus der Kerne mit  $I = \pm 1/2$  im Magnetfeld  $B_0$

Die Lage der Signale hängt von Abschirmungseffekten, die die Umgebung der beobachteten Kerne verursacht, ab. Diese Abschirmungseffekte bewirken Veränderungen des Magnetfeldes  $B_0$ . Vom Atombau wissen wir, dass der positive Kern von einer Elektronenhülle umgeben ist. Die bewegten Elektronen verursachen im äußeren Magnetfeld ( $B_0$ ) ein *gegen-gerichtetes* Sekundärfeld der Stärke  $\sigma \cdot B_0$  (mit  $\sigma > 1$ ). Gemäß der Lenzschen Regel wird durch Überlagerung beider Felder das wirksame schwächere Magnetfeld ( $B_{\text{Lokal}}$ ) gebildet (Abb.2.3.7). Je dichter die Elektronenhülle ist, desto größer ist  $\sigma$ , und somit auch das lokale Magnetfeld. Benachbarte Atome im Molekül können die

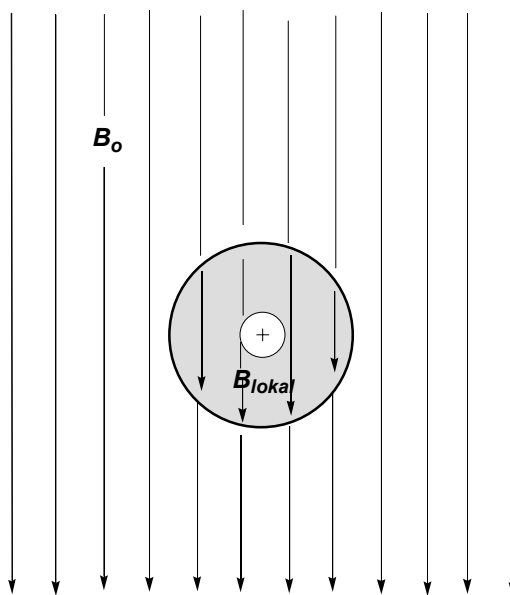


Abb. 2.3.7. Abschirmung eines Atomkerns in Magnetfeld

Elektronendichte am beobachteten Kern verändern. Hier liegt der Schlüssel zur NMR-Spektroskopie. Die exakte Resonanzfrequenz wird in Abhängigkeit von der Abschirmungskonstante  $\sigma$  formuliert. Die dimensionslose Abschirmungskonstante  $\sigma$  geht in die Resonanzbedingung ein :

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma) \quad (7)$$

Hier sieht man eine charakteristische Abhängigkeit der Resonanzfrequenz eines bestimmten Kernes von der Umgebung, weil die Abschirmungskonstante  $\sigma$  sich mit der Umgebung verändert. Durch eine geringe Dichte der Elektronenhülle ist der Kern einem stärkeren Magnetfeld ausgesetzt, die Resonanz tritt demnach bei einer höheren Frequenz ein. Umgekehrt bewirkt eine größere Elektronendichte eine stärkere Abschirmung des Atomkerns. Er steht somit in einem schwächeren lokalen Magnetfeld, und er besitzt daher eine kleinere Resonanzfrequenz.

Man bezeichnet den Einfluss der Nachbargruppen auf die Signallage als chemische Verschiebung ( $\delta$ ) relativ zur Signallage einer Referenzverbindung, wie TMS, die bei der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie verwendet wird.

Die Abweichung des Signals zu höheren  $\delta$ -Werten heißt Tieffeldverschiebung. Diese Verschiebung wird von einer geringeren Abschirmung verursacht, die bei konstanter Magnetfeldstärke eine größere Sendefrequenz erfordert, um Resonanz zu erzeugen. Umgekehrt bewirkt eine größere Abschirmung an einem Atomkern ein starkes, lokales Magnetfeld und somit besitzt der Atomkern eine kleinere Resonanzfrequenz und damit eine Signal-Hochfeldverschiebung. Diese Unterschiede in der chemischen Umgebung machen sich in der  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanz im Allgemeinen stärker bemerkbar als in der  $^1\text{H}$ -Kernresonanz.<sup>2</sup>

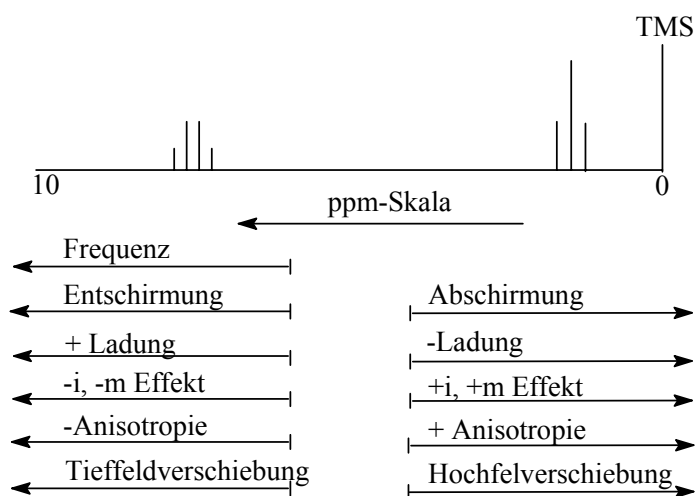


Abb. 2.3.8. Zusammenstellung der wichtigsten Ursachen der chemische Verschiebung

Die in Abb. 2.3.8 aufgeführten Effekte verursachen die Veränderung der Abschirmung am gemessenen Kern und somit die Lage der chemische Verschiebung des Kerns.

### 2.3.3.2. Der Einfluss funktioneller Gruppen auf die Signallagen

Funktionelle Gruppen entschirmen im allgemeinen die benachbarten Atomkerne, an die sie unmittelbar gebunden sind. Die Wirkung der funktionellen Gruppe auf das benachbarte Atom hängt von der Elektronegativität des gebundenen Heteroatoms ab. Große Elektronegativitäten bewirken eine Verringerung der Elektronendichte am beobachteten Kern. Dieser Effekt verringert das lokale Magnetfeld und damit die Lage der Resonanzfrequenz, einhergehend mit einer Verschiebung ins tiefe Feld. Mit zunehmender Entfernung nimmt der Einfluss der Elektronegativität auf die Kerne jedoch rasch ab.<sup>52)</sup>

#### Der induktive (*i*) und mesomere (*m*) Effekt

Die durch die Elektronegativität von einzelnen Atomen hervorgerufenen Phänomene lassen sich durch induktive und mesomere Effekt genauer erklären.. Der *i*-Effekt wird von den Bindungselektronen übertragen und wirkt nur über kurze Entfernungen (nur in der  $\alpha$ -Position). Die Elektronendichte der Umgebung wird entweder erhöht (*+i*) oder erniedrigt (*-i*). In ungesättigten Verbindungen treten zusätzlich mesomere Effekte (*+m* bzw. *-m* Effekte) auf. Hierbei werden freie Elektronenpaare verschoben.<sup>52)</sup>

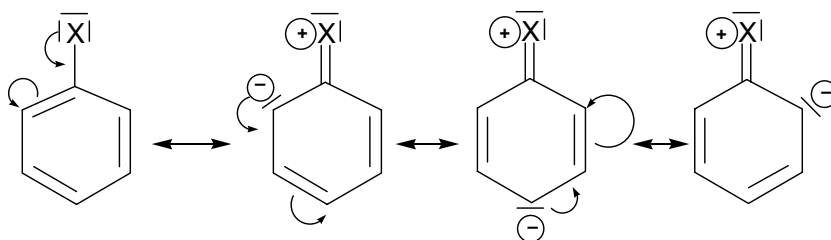


Abb. 2.3.9. +m-Effekt am Beispiel eines substituierten Aromaten

Ein Substituent mit dem *+m* (Abb. 2.3.9) Effekt erhöht die negative Ladungsdichte in ortho- und para-Stellung eines Aromaten. Die in dieser Position befindlichen Atome werden zusätzlich abgeschirmt, einhergehend mit einer Hochfeldverschiebung.

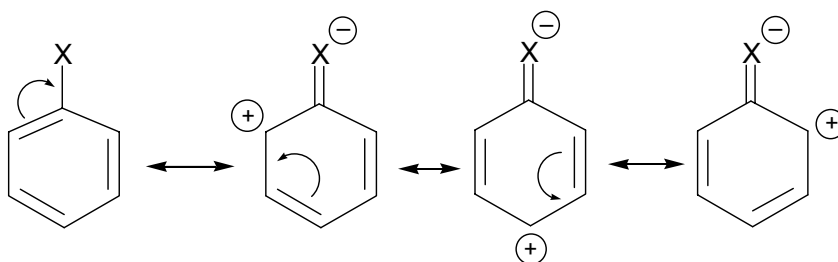


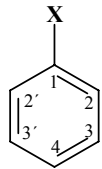
Abb. 2.3.10. -m-Effekt am Beispiel eines substituierten Aromaten



Umgekehrt erniedrigt der  $-m$  Effekt (Abb. 2.3.10) die Elektronendichte in *ortho*- und *para*-Stellung eines Aromaten. Kerne in dieser Position werden entschirmt und die Signale erfahren eine Tieffeldverschiebung.

Die Kernresonanz aller H- und C-Atome im unsubstituierten Benzol tritt bei 7,26 ppm ( $^1\text{H}$ -NMR) bzw. 128,5 ( $^{13}\text{C}$ -NMR) ppm auf. Durch Substitution wird das Spinsystem verändert und das „Signal“ des unsubstituierten Benzols wird aufgespalten (Tab.2.3.4).

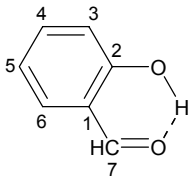
**Tab. 2.3.4.** Die Verschiebung der Signale von C-Atomen und H-Atomen in substituierten Benzolen im Vergleich zu Benzol ( $\delta = 128,5$  ppm für  $^{13}\text{C}$ -NMR- und 7,26 ppm für  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum) <sup>50,52,54)</sup>

I. X	C-1	C-2, C-2'	C-3, C-3'	H-2, H2'	H-3, H-3'	H-4'	substituierte Benzol
OH	+ 28,5	-12,8	+ 1,4	-0,53	-0,17	-0,44	
HC=O	+ 8,2	+ 1,2	+ 0,5	+0,55	+0,19	+0,28	
H <sub>3</sub> CC=O	+ 8,9	+0,1	- 0,1	+0,60	0,11	0,19	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C=O	+ 8,9	+ 0,1	-0,1	0,63	0,08	0,18	

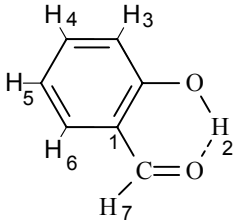
### 2.3.3.3. Zuordnung der Signale von Salicylaldehyd, 2-Hydroxyacetophenon und 2-Hydroxypropionphenon im $^{13}\text{C}$ -NMR- und $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

Salicylaldehyd, 2-Hydroxyacetophenon und 2-Hydroxypropionphenon sind aromatische Verbindungen mit zwei Substituenten (-OH und -CH=O, CH<sub>3</sub>C=O, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C=O Gruppe) in *ortho*-Stellung zueinander. Mit Inkrementen für Substituenteneffekte lassen sich die  $\delta$ -Werte von substituierten Benzolen berechnen, <sup>50,52,54)</sup> vgl. Tab. 2.3.5 bis 2.3.7

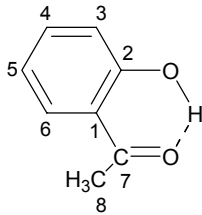
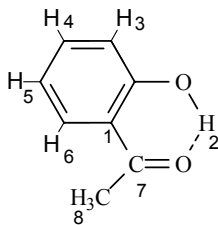
**Tab. 2.3.5.** Zuordnung und Berechnung <sup>50,52,54)</sup> der  $\delta$ -Werte von Salicylaldehyd im  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

<i>Salicylaldehyd</i>					 <p>Salicylaldehyd</p>
C-i /H-i	128.5/7,26	$+ \sum_k i_{xy}$	$\delta_{\text{berechnet}}$ (ppm)	$\delta_{\text{gemessen}}$ <sup>53)</sup> (ppm)	
C-1	128,5	-12,8 +8,2	123,9	120.68	
C-2	128,5	+28,5 +1,2	158,2	161.52	
C-3	128,5	-12,8 +0,5	116.2	117.55	
C-4	128.5	+1,4 +5,8	135,7	136.88	
C-5	128.5	-7,4 +0,5	121.6	119.78	
C-6	128.5	+1.4 +1.2	131.1	133.65	
C7			197,6	196,46	

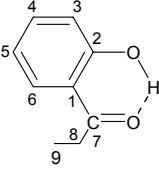
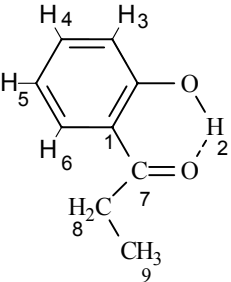
(Fortsetzung)

<b>Salicylaldehyd</b>					
H-3	7,26	-0,53 +0,19	6,92	6,95	 <p>Salicylaldehyd</p>
H-4	7,26	-0,17 +0,28	7,37	7,45	
H-5	7,26	-0,44 +0,19	7,01	7,05	
H-6	7,26	-0,17 +0,55	7,64	7,55	
H-7			10,24	9,9 0	
OH (H-2)	9 – 17 ppm (breites Signal)			11,20	

**Tab. 2.3.6.** Zuordnung und Berechnung<sup>50,52,54)</sup> der  $\delta$ -Werte von 2-Hydroxyacetophenon im  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

<b>2-Hydroxyacetophenon</b>					
C-i / H-i	$128.5/7,26 + \sum_k i_{xy}$		$\delta_{\text{berechnet}}$ (ppm)	$\delta_{\text{gemessen}}$ <sup>53)</sup> (ppm)	 <p>2-Hydroxyacetophenon</p>
C-1	128.5	-12,8 +8,9	124,6	119.68	
C-2	128,5	+28,6 +0,1	157,6	161.52	
C-3	128.5	-12,8 -0,1	115.5	117.68	
C-4	128.5	+1,4 +4,4	134.3	136.14	
C-5	128.5	-7,4 -0,1	121,0	118.85	
C-6	128,5	+1,4 +0,1	130,7	131.65	
C-7			195,7	204,39	
C-8			23,1	26,83	 <p>2-Hydroxyacetophenon</p>
H-3	7,26	-0,53 0,11	6,84	6,85	
H-4	7,26	-0,17 +0,19	7,28	7,49	
H-5	7,26	-0,44 +0,11	6,93	6,95	
H-6	7,26	-0,17 +0,60	7,69	7,90	
H-8			2,55	2,51	
OH (H-2)	9 – 17 ppm (breites Signal)			12,3	

**Tab. 2.3.7.** Zuordnung und Berechnung<sup>34,52,54)</sup> der  $\delta$ -Werte von 2-Hydroxypropiophenon im  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

<b>2-Hydroxypropiophenon</b>				
C-i	$128.5/7,26 + \sum_k i_{xy}$	$\delta_{\text{berechnet}}$ (ppm)	$\delta_{\text{gemessen}}$ <sup>53)</sup> (ppm)	 <p>2-Hydroxypropiophenon</p>
C-1	128.5    -12,8 +8,9	124,6	119.16	
C-2	128,5    +28,6 +0,1	157,6	162.28	
C-3	128.5    -12,8 -0,1	115.5	118.41	
C-4	128.5    +1,4 +4,4	134.3	136.07	
C-5	128.5    -7,4 -0,1	121,0	118.81	
C-6	128,5    +1,4 +0,1	130,7	129.77	
C-7		197,6	207,02	
C-8		32,2	31,53	
C-9		8,1	8,82	 <p>2-Hydroxypropiophenon</p>
H-3	7,26    -0,53 +0,08	6,81	6,95	
H-4	7,26    -0,17 +0,18	7,27	7,45	
H-5	7,26    -0,44 +0,08	6,90	6,85	
H-6	7,26    -0,17 +0,63	7,72	7,75	
H-8		2,59	4,01	
H-9		1,18	1,24	
OH (H-2)	9 – 17 ppm (breites Signal)		12,3	

#### 2.3.3.4. Zuordnung der $^{13}\text{C}$ - und $^1\text{H}$ -NMR-Werte von 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) und 3-(2-Aminoethylamino)-propyl-trimethoxysilan (AEPTMS)

Im APTES ist die Amin-Kohlenwasserstoffkette mit einer Triethoxysilylgruppe verbunden. AEPTMS ist eine Ethylendiamin-Verbindung. Ein H-Atom einer der  $-\text{NH}_2$  Gruppen ist durch eine Propylen-Gruppe, die an eine Trimethoxysilyl-Gruppe gebunden ist, substituiert.

Nach den Grant-Paul-Regeln werden  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen der substituierten Verbindungen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$  bzw.  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{XY}$  auf der Basis der berechneten  $\delta$ -Werte eines Alkanes  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  folgendermaßen ermittelt<sup>34)</sup>

$$\delta_i(\text{Rx}) = \delta(\text{RH}) + I_{\text{xk}} \quad (8)$$

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen der substituierten Verbindungen ( $\text{R}^1\text{-CH}_2\text{-R}^2$ ) werden erhalten aus der Gleichung 9 : <sup>34)</sup>

$$\delta_i = 1,37 + I_1 + I_2 \quad (9)$$

Die berechneten und gemessenen  $\delta_i$ -Werte für APTES und AEPTMS sind in Tab. 2.3.8 bzw. Tab.2.3.9. zusammengefaßt.

**Tab. 2.3.8.** Zuordnung und Berechnung <sup>34,52,54)</sup> der  $\delta$ -Werte von APTES im  $^{13}\text{C}$ -NMR und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

<i>APTES</i> $(\overset{5}{\text{CH}_3}\overset{4}{\text{CH}_2\text{O}})_3\text{Si}\overset{3}{\text{CH}_2}\overset{2}{\text{CH}_2}\overset{1}{\text{CH}_2\text{NH}_2}$					
C-i	$-2,3/1,37 + \sum_k A_k n_k + I_{xk}$			$\delta_{\text{berechnet}}$ (ppm)	$\delta_{\text{gemessen}}$ (ppm) <sup>53)</sup>
C-1	-2,3	+9,1 (1 $\alpha$ -C) +9,4 (1 $\beta$ -C)	+28,3 (1 $\alpha$ -N) +0,1 (1 $\gamma$ -Si) +0,9 (3 $\delta$ -O)	45,5	45,40
C-2	-2,3	+18,2 (2 $\alpha$ -C)	+11,3 (1 $\beta$ -N) +9,4 (1 $\beta$ -Si) -18,6 (3 $\gamma$ -O) +0,9 (3 $\delta$ -C)	18,9*	27,24
C-3	-2,3	+9,1 (1 $\alpha$ -C) +9,4 (1 $\beta$ -C) -7,5 (3 $\gamma$ -C) +0,9 (3 $\delta$ -C) +6,0 (sterische Korrektur)	-20,0 (1 $\alpha$ -Si) +30,3 (1 $\beta$ -O) -5,1 (1 $\gamma$ -N)	8,8	7,58
C-4	-2,3	+9,1 (1 $\alpha$ -C)  -2,5 (1 $\gamma$ -C) +0,9 (3 $\delta$ -C)	+49,0 (1 $\alpha$ -O) +9,4 (1 $\beta$ -Si) -12,4 (2 $\gamma$ -O)	51,2*	58,35
C-5	-2,3	+9,1 (1 $\alpha$ -C)	+10,1 (1 $\beta$ -O) +0,1 (1 $\gamma$ -Si) +0,3 (1 $\delta$ -C) +0,6 (2 $\delta$ -O)	17,9	18,31
H-1	1,37 (Methylen)		+1,32 (1 $\alpha$ -N) -0,04 (1 $\beta$ -C)	2,65	2,65
H-2	1,37 (Methylen)		-0,22 (1 $\beta$ -N)	1,60	1,55
H-3	1,37 (Methylen) -0,75 (1 $\alpha$ -Si(OR))(OR(OR))		-0,04 (1 $\beta$ -C)	0,58	0,65
H-4	1,37 (Methylen) 2,46 (1 $\alpha$ -O-Si(R)(R)(R))		0,00 (1 $\alpha$ -C)	3,83	3,85
H-5	0,86 (Methyl) 0,36 (1 $\beta$ -O-Si(R)(R)(R))			1,22	1,25

Man findet einen ziemlich großen Unterschied zwischen den berechneten und gemessenen Werten für C-2 und C-4 (Tab. 2.3.8) und C-4 und C-6 (Tab. 2.3.9 mit \* bezeichnet). Diese könnten aus den Beiträgen der  $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3-$  bzw.  $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3-$  Gruppe in den Berechnungen erklärt werden. Wenn man das  $(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  mit  $\text{HOCH}_2\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  getrennt berechnet, erhält man eine gute Näherung von

berechneter und gemessener Signallage für C-1, C-2, C-4 und C-5, aber nicht für C-3 (Tab. 2.3.10). Man sieht, dass die  $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ -Gruppe einen starken Einfluss auf das C-3 hat.

Ein ähnliches Phänomen tritt auch bei  $(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  auf, wenn man seine Signale aus dem Molekülen  $\text{HOCH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2$  berechnet (Tab. 2.3.11). Diese getrennten Berechnungen passen gut mit gemessenen Zahlen der Signallagen, allerdings für C-5 ist die  $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ -Gruppe stark beeinflusst, somit man die Gruppe in Berechnungen einnehmen muss.

**Tab. 2.3.9.** Zuordnung und Berechnung<sup>34,52,54)</sup> der  $\delta$ -Werte vom AEPTMS im  $^{13}\text{C}$ -NMR und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

and 1H NMR Spektrum					
$AEPTMS$ <sup>6</sup> (CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si <sup>5</sup> CH <sub>2</sub> <sup>4</sup> CH <sub>2</sub> <sup>3</sup> CH <sub>2</sub> NH <sup>2</sup> CH <sub>2</sub> <sup>1</sup> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>					
C-i	-2,3/1,37	$+\sum_k A_k n_k$	$+I_{xk}$	$\delta_{\text{berechnet}}$ (ppm)	$\delta_{\text{gemessen}}$ (ppm) <sup>53)</sup>
C-1,	-2,3	+ 9,1 (1 $\alpha$ -C) -2,5 (1 $\gamma$ -C) +0,3 (1 $\delta$ -C)	+28,3 (1 $\alpha$ -N) +11,3 (1 $\beta$ -N)	44,2	41,82
C-2	-2,3	+ 9,1(1 $\alpha$ -C) +9,4 (1 $\beta$ -C) -2,5 (1 $\gamma$ -C) +0,3 (1 $\delta$ -C)	+28,3 (1 $\alpha$ -N) +11,3 (1 $\beta$ -N)	53,6	52,46
C-3	-2,3	+9,1 (1 $\alpha$ -C) +18,8 (2 $\beta$ -C) -2,5 (1 $\gamma$ -C)	+28,3 (1 $\beta$ -N) +0,1 (1 $\gamma$ -Si) -0,9 (3 $\delta$ -O) +0,0 (1 $\delta$ -N)	52,4	52,36
C-4	-2,3	+18,2 (2 $\alpha$ -C) -2,5 (1 $\gamma$ -C) +1,2 (4 $\delta$ -C)	+11,3 (1 $\beta$ -N) +9,4 (1 $\beta$ -Si) -18,6 (3 $\gamma$ -O)	16,7*	23,16
C-5	-2,3	+9,1 (1 $\alpha$ -C) +9,4 (1 $\beta$ -C) -7,5 (3 $\gamma$ -C) +0,3 (1 $\delta$ -C) -6,0 (sterische Korrektur)	-20,0 (1 $\alpha$ -Si) +30,3 (3 $\beta$ -O) -5,1 (1 $\gamma$ -N)	8,2	6,72
C-6	-2,3	-2,5(1 $\gamma$ -C) +0,9 (3 $\delta$ -C) -12,4 (2 $\gamma$ -O)	+49,0 (1 $\alpha$ -O) +9,4 (1 $\beta$ -Si)	42,1*	50,51
H-1	1,37 (Methylen)		+1,32 (1 $\alpha$ -N) +0,08 (1 $\beta$ -N-C)	2,77	2,75
H-2	1,37 (Methylen)		+1,22 (1 $\alpha$ -N) +0,22 (1 $\beta$ -N)	2,81	3,45
H-3	1,37 (Methylen)		+1,22 (1 $\alpha$ -N-C)) -0,04 (1 $\beta$ -C)	2,55	
H-4	1,37 (Methylen)		+ 0,08 (1 $\beta$ -C)	1,50	1,60
H-5	1,37 (Methylen)		-0,75 (1 $\alpha$ -Si-(OR)(OR)(OR) -0,04 (1 $\beta$ -C)	0,58	0,65
H-6	0,86 (Methyl)		2,69 (1 $\alpha$ -O-Si(R)(R)(R)	3,55	3,45

**Tab. 2.3.10.** Zuordnung und Berechnung<sup>34,52,54)</sup> der  $\delta$ -Werte vom CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH und CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> für APTES im <sup>13</sup>C-NMR -Spektrum

$\begin{matrix} 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{OH} & - \text{und} & \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{NH}_2 \end{matrix}$ für <b>APTES</b>					
C-i	-2,3	$+\sum_k A_k n_k$	$+I_{xk}$	$\delta_{\text{berechnet}}$ (ppm)	$\delta_{\text{gemessen}}$ (ppm) <sup>53)</sup>
C-1	-2,3	+9,1 (1 $\alpha$ -C) +9,4 (1 $\beta$ -C)	+28,3 (1 $\alpha$ -N)	44,5	45,40
C-2	-2,3	+18,2 (2 $\alpha$ -C)	+11,3 (1 $\beta$ -N) +9,4 (2 $\beta$ -Si)	27,2	27,24
C-3	-2,3	+9,1 (1 $\alpha$ -C) +9,4 (1 $\beta$ -C)	-5,1 (1 $\gamma$ -N)	11,1*	7,58
C-4	-2,3	+9,1 (1 $\alpha$ -C)	+49,0 (1 $\alpha$ -O)	55,8	58,35
C-5	-2,3	+9,1 (1 $\alpha$ -C)	+10,1 (1 $\beta$ -O)	16,9*	18,31

**Tab. 2.3.11.** Zuordnung und Berechnung<sup>34,52,54)</sup> der  $\delta$ -Werte vom CH<sub>3</sub>OH und CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> für AEPTMS im <sup>13</sup>C-NMR -Spektrum

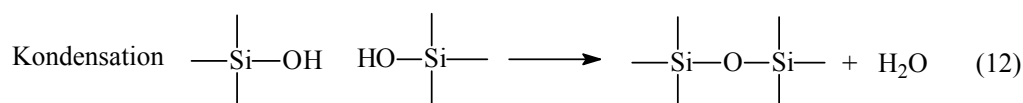
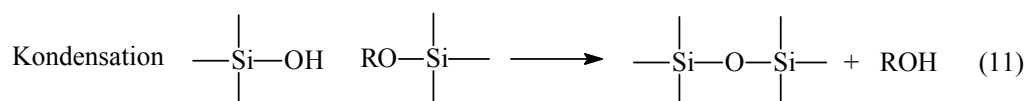
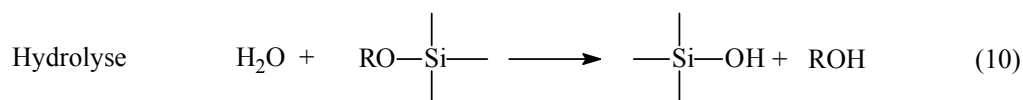
$\begin{matrix} 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} & \text{und} & \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{NH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{NH}_2 \end{matrix}$ für <b>AEPTMS</b>					
C-i	-2,3	$+\sum_k A_k n_k$	$+I_{xk}$	$\delta_{\text{berechnet}}$ (ppm)	$\delta_{\text{gemessen}}$ (ppm) <sup>53)</sup>
C-1	-2,3	+9,1 (1 $\alpha$ -C)  -2,5 (1 $\gamma$ -C) +0,3 (1 $\delta$ -C)	+28,3 (1 $\alpha$ -N) +11,3 (1 $\beta$ -N)	44,2	41,82
C-2	-2,3	+9,1 (1 $\alpha$ -C) +9,4 (1 $\beta$ -C) -2,5 (1 $\gamma$ -C) +0,3 (1 $\delta$ -C)	+28,3 (1 $\alpha$ -N) +11,3 (1 $\beta$ -N)	53,6	52,46
C-3	-2,3	+9,1 (1 $\alpha$ -C) +18,8 (2 $\beta$ -C) -2,5 (1 $\gamma$ -C)	+28,3 (1 $\beta$ -N)	51,4	52,36
C-4	-2,3	+18,2 (2 $\alpha$ -C) -2,5 (1 $\gamma$ -C) +0,3 (1 $\delta$ -C)	+11,3 (1 $\beta$ -N)	25,0	23,16
C-5	-2,3	+9,1 (1 $\alpha$ -C) +9,4 (1 $\beta$ -C) +0,3 (1 $\delta$ -C)	-20,0 (1 $\alpha$ -Si)  -5,1 (1 $\gamma$ -N)	11,4	6,72
C-6	-2,3		+49,0 (1 $\alpha$ -O)	46,7	50,51

### 3. Sol-Gel-Prozess von Alkoxysilanen

#### 3.1. Teilschritte von Sol-Gel-Prozessen

Der Sol-Gel-Prozess beschreibt die Bildung anorganischer Feststoffe aus einer Lösung, wobei Siliciumverbindungen deutlich dominieren.<sup>55)</sup> Dabei reagiert ein Molekül in einem Prozess aus Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen über ein System kolloidaler Teilchen in einem Lösungsmittel (Sol <sup>56)</sup> zu einem ungeordneten und verzweigten Netzwerk und Verlust der Fließeigenschaften.<sup>55)</sup> Ein Gel ist somit ein formbeständiges, meist an Flüssigkeiten oder Gasen reiches disperses System.<sup>57)</sup>

Auf molekularer Ebene kann der Sol-Gel-Prozess für Siliciumalkoxyde durch folgende Reaktionsschritte beschrieben werden, (Gl. 10-12) die teilweise gleichzeitig und konkurrierend stattfinden.<sup>58)</sup>



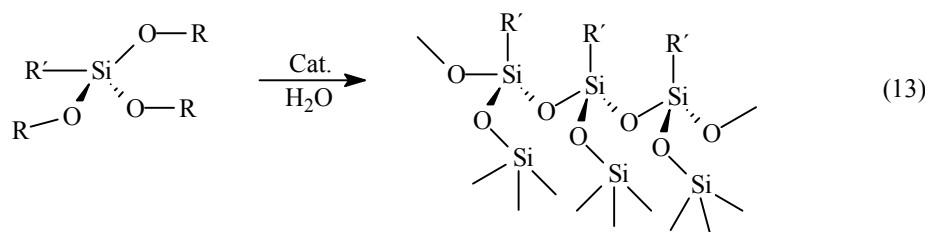
In einem entsprechenden Medium unterliegt die Si-OR-Bindung der Alkoxyverbindung einer hydrolytischen Spaltung. Bei der nachfolgenden Kondensation der gebildeten Si-OH-Gruppierungen entstehen Siloxanbindungen, die mit dem Fortgang der Reaktion das dreidimensionale Festkörperskelett ausbilden. Ein zweiphasiges System aus Siliciumoxid und den mit Lösungsmittel gefüllten Poren entsteht.<sup>59)</sup>

Durch die relativen Geschwindigkeiten von Hydrolyse und Kondensation wird der Polymeraufbau gesteuert, wobei im sauren Medium vorrangig Ketten, im basischen dagegen hochverzweigte Polymerstrukturen entstehen.<sup>60)</sup>

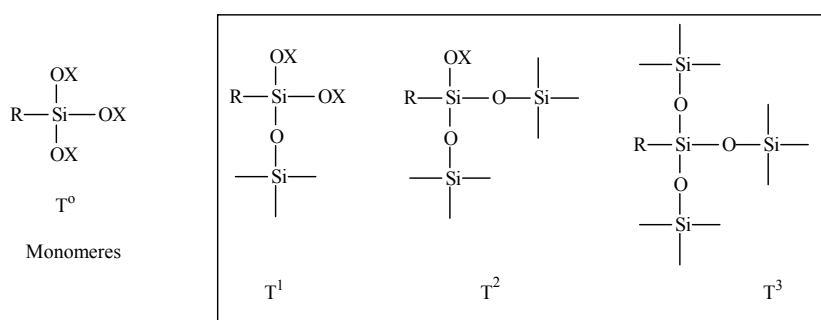
#### 3.2. Sol-Gel-Prozess von Trialkoxysilanen

Trialkoxysilane vom Typ  $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$  sind gängige Vorläufer, um organische Gruppen in ein anorganisches Netzwerk einzubinden. Hydrolyse und Kondensation solcher Silane bilden eine zwei- dimensionale „Faltblatt“-Struktur aus.<sup>61)</sup>

Der Hydrolyse- und Kondensationsmechanismus von  $R-Si(OX)_3$  führt zu Feststoffen (Gl.13). Diese enthalten organische Teile, die sich hauptsächlich an der Materialoberfläche befinden.<sup>62)</sup>



Hydrolyse und Kondensation können durch NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Es entstehen im Prinzip drei Spezies-Typen (Abb. 3.1)<sup>61)</sup> in der Reaktionsmischung, die als T-Polysiloxane bezeichnet werden.



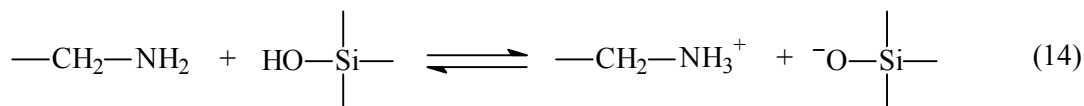
**Abb. 3.1.** Kondensationsprodukte

Wenn man die Hydrolyse und Kondensation von APTES zeitlich verfolgt, sind nach einigen Minuten Reaktionszeit lediglich der Ausgangsstoff, APTES, und eine monomere, hydrolysierte Spezies der Form  $H_2N(CH_2)_3(C_2H_5O)_2SiOH$  nachweisbar. Der Ausgangsstoff ist auch noch nach einigen Stunden im Reaktionsgemisch detektierbar. Weitere monomere Hydrolysestufen werden nicht gefunden, ebenso keine Spezies mit nur einer Siloxanbindung ( $T^1$ ). Die Kondensation verläuft simultan zur Hydrolyse, denn bereits nach 1 Std. Reaktionszeit sind vollständig kondensierte Spezies ( $T^3$ ) nachweisbar. Aber trotz des hohen Anteils an vollständig kondensierten Spezies wird keine Verfestigung des Sols beobachtet.<sup>55)</sup>

Beim Kondensationsverlauf werden monomere Spezies zu Reaktionsbeginn sehr schnell verbraucht und kleinere Einheiten gebildet, die dann zu größeren Teilchen kondensieren. Im weiteren Verlauf der Reaktion werden diese Strukturen verfestigt, führen aber nicht zum Aufbau eines Netzwerkes. Bei den gebildeten Teilchen ist der organische Rest nach außen gerichtet. Um die Teilchen wird quasi eine organische Hülle gebildet, die weitere Kondensation mit anderen Solbestandteilen verhindert. Williams et al.<sup>63)</sup> führen das auf

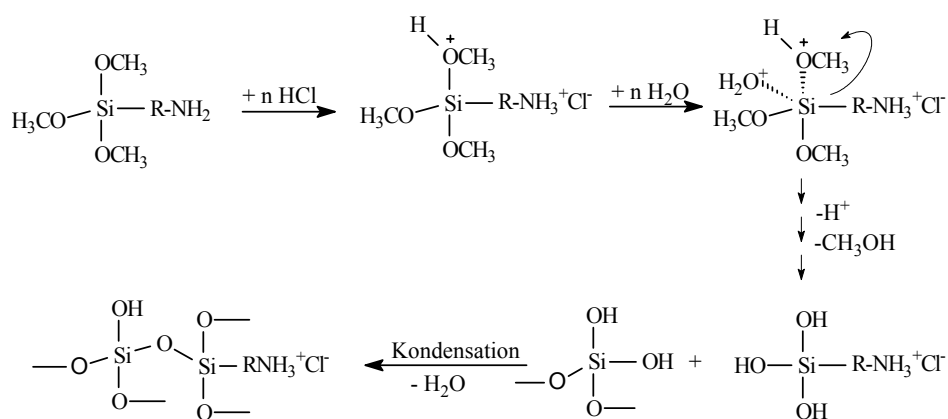


die sterische Hinderung und auf eine elektronische Barriere, die durch die teilweise Protonierung von Aminogruppen, entsprechend Gleichung 14 verursacht wird, zurück. Wechselwirkungen der  $\text{NH}_3^+$ -Gruppe mit Wasser und Lösungsmittel können diesen Effekt noch verstärken.



Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum beobachtet man vier Bereiche der chemischen Verschiebungen der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne. Zwischen  $-38$  und  $-41$  ppm treten die Si-Kerne primärer Hydrolyseprodukte mit 1, 2 bzw. 3  $\equiv\text{Si—OH}$ -Gruppierungen auf ( $\text{T}^0$ ); von Aminopropylsilanolen abgeleitete, kondensierte Spezies sind hingegen zwischen  $-46$  bis  $-70$  ppm im Spektrum erkennbar. Ausgehend von einem betrachteten Si-Atom, können mikrostrukturelle Umgebungen mit einer ( $\text{T}^1$ ;  $-46$  bis  $-49$  ppm), zwei ( $\text{T}^2$ ;  $-55$  bis  $-59$  ppm) bzw. drei  $\equiv\text{Si—O—Si}\equiv$  Bindungen ( $\text{T}^3$ ;  $-63$  bis  $-70$  ppm) aufgelöst werden.<sup>64)</sup> Wenn man  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von hydrolysiertem, ethanolischem Sol von APTES nach einigen Tagen beobachtet, dominiert deutlich die dreidimensionale Siloxanverknüpfung.<sup>64)</sup>

Untersuchungen des Sol-Gel-Prozesses von N- $\beta$ -Aminoethyl- $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilan hat SILVA<sup>65)</sup> durchgeführt. Es wurde folgender Hydrolyse- und Kondensationsmechanismus angenommen (siehe Schema 1 und 2). In saurem Medium fördert der saure Katalysator eine Protonierung der Ethoxy- bzw. Methoxy-Gruppen, wodurch das Siliciumatom reaktiver gegenüber einer Hydrolyse in wässrigem Medium

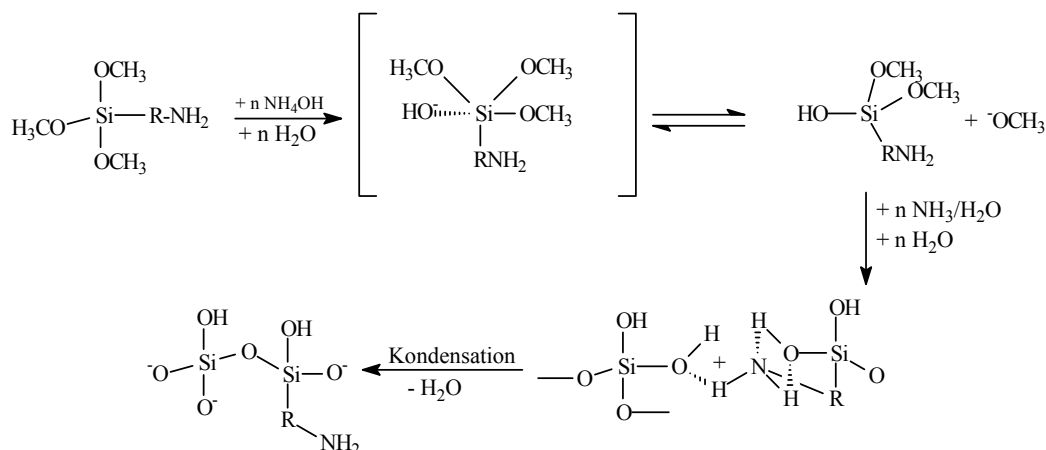


**Schema 1.** Sol-Gel-Prozess im sauren Medium. ( $\text{R} = \text{—}(\text{CH}_2)_3\text{—NH—}(\text{CH}_2)_2\text{—NH}_2\text{—}$ )

wird. Die basische  $\text{—NH}_2$ -Gruppe wird ebenfalls protoniert und somit ihre Wechselwirkung mit der Silanolgruppe reduziert. Dann tritt die Kondensation der Silanolgruppen ein und ergibt eine große Zunahme der Partikelgröße. Im basischen Medium (Schema 2) reagiert die

Aminogruppe bevorzugt mit dem Silanol und bewirkt die Kondensation dieser Gruppe. In diesem Fall wird das Wachstum gehindert und die erhaltenen Partikel haben eine kleinere Größe.<sup>65)</sup>

Der Typ des verwendeten Katalysators im Sol-Gel-Prozess hat keinen Einfluss auf den Grad der Funktionalisierung, die Struktur und Morphologie des erhaltenen Materials. Aber es gibt Unterschiede in den Partikelgrößen, der Größe der Oberfläche und der Makroporen.<sup>65)</sup>



**Schema 2.** Sol-Gel-Prozess im ammoniakalischen Medium. (R =  $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2-$ )

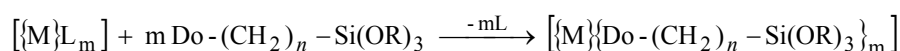
### 3.3. Fixierung von Metallionen

Der Sol-Gel-Prozess bei Tetraalkoxysilanen führt zur Bildung reiner anorganischer Polymere, da alle Alkoxygruppen während des Prozesses vollständig hydrolysiert werden. Wenn eine organische Gruppe mit einer nicht-hydrolysierbaren Bindung ( $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ ) am Siliciumatom gebunden ist, wird diese Gruppe ohne Veränderungen während des Hydrolyse- und Kondensationsprozesses erhalten bleiben. Die Silicium-Kohlenstoff-Bindung wird nur bei Hochtemperatur-Oxidation ( $T > 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) gebrochen.<sup>66)</sup> Die Integration organischer Gruppen in ein Silikatglas bietet vielversprechende Perspektiven für die Herstellung neuer Materialien.

Organische Gruppe am Silicium können Donoratome enthalten. Trialkoxysilylfunktionale Donoren (Do) eignen sich zur Synthese von Sol-Gel-prozessierbaren Metall-Komplexen, da sie leicht und in großer Vielfalt erhalten werden können. Außerdem verfügen sie mit dem Maximum von drei Si-O-Si-Bindungen über einen stabilen Kontakt zum Siloxangerüst.<sup>61)</sup>

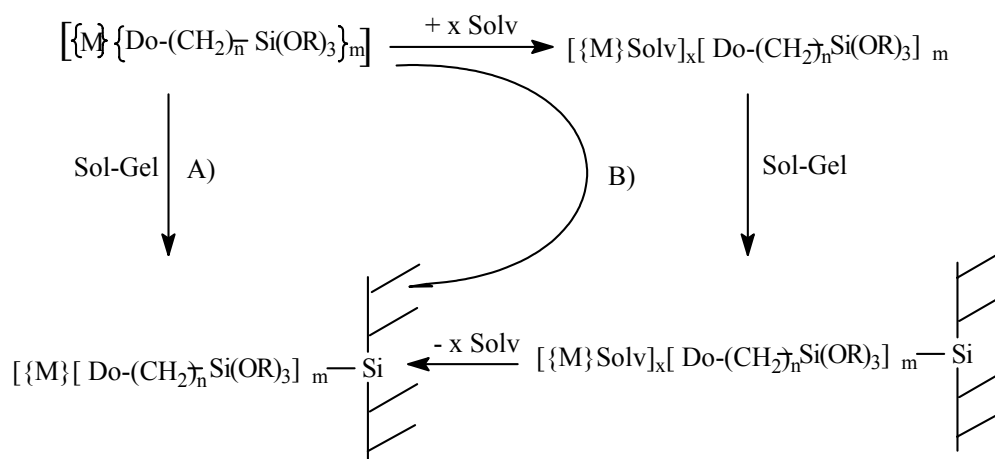
Die Herstellung polysiloxan-gebundener Übergangsmetallkomplexe erfolgt in drei Schritten : 1. Synthese der silyl-funktionalisierten Donorliganden, 2. Synthese der silyl-funktionalisierten Metallkomplexe, 3. Sol-Gel-Kondensation der Monomere.<sup>61)</sup>

Ein genereller Weg zu Metallkomplexen mit SiOR-Gruppen ist die Umsetzung von silyl-funktionalisierten Donorliganden mit Übergangsmetallkomplex-Vorstufen, in denen das Metall bereits die gewünschte Oxidationsstufe und die erforderlichen Liganden hat (Schema 3). Leicht substituierbare Liganden werden durch silyl-funktionalisierte Donorliganden verdrängt.<sup>61)</sup>



**Schema 3 :** Synthese von T-silyl-funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen als monomere Vorläufer.  $\{M\}$  = Übergangsmetallkomplex-Fragment, L = Licht austauschbarer Donorligand,  $\text{Do}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OR})_3$  = Silyl-funktionalisierter Donorligand.

Nach Zugabe von Wasser, Cokondensationsmittel und Kondensationskatalysator werden die silyl-funktionalisierten Komplexe dem Sol-Gel-Prozess unterworfen.<sup>61)</sup> Im Fall von wasserunempfindlichen Komplexen führt diese Methode direkt zur gewünschten stationären Phase (Weg A in Schema 4)<sup>61, 68)</sup> Bei wasserempfindlichen Komplexen wird die Sol-Gel-Reaktion in einem



**Schema 4.** Direkte (A) und indirekte Synthese (B) von stationären Phasen mit polysiloxan-gebundenen Übergangsmetallkomplexen. Solv. = Koordinierendes Solvens; Do = Donorgruppe.

koordinierenden Solvens durchgeführt, das anschließend im Vakuum entfernt wird (Weg B in Schema 4). Das koordinierende Solvens soll stärker als Wasser an das Metall binden, um die Bildung von Hydroxokomplexen, die weiterhin zur Zersetzung führen würden, zu verhindern. Zugleich sollte es schwächer an das Metall binden als die silyl-

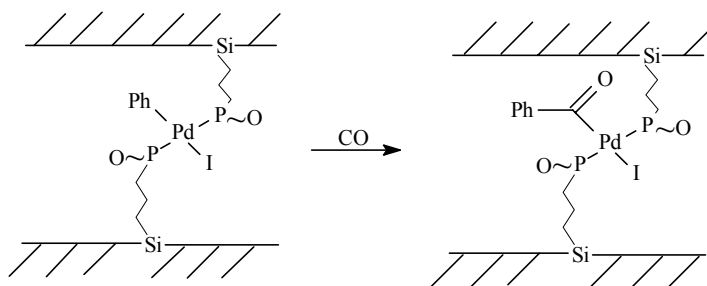
funktionalisierten Liganden, einerseits damit diese eingeführt werden können und andererseits um deren Substitution zu verhindern. Ferner muss es ausreichend flüchtig sein, damit es nach der Polykondensation quantitativ entfernt werden kann.

### 3.4. Anwendungsmöglichkeiten

Sol-Gel-prozessierbare Metallkomplexe sind mittlerweile attraktive Verbindungen, da sie Möglichkeiten einer Fixierung von Metallen in Silikatglas oder Kompositen bieten. Die Arbeiten und Veröffentlichungen von CORRIU,<sup>69-71)</sup> SCHUBERT<sup>72-77)</sup> und LINDNER<sup>61)</sup> zeigen interessante Anwendungsmöglichkeiten solcher Komplexe. Ein Beispiel ist die Herstellung von Kompositmaterial mit nanometergroßen Metallpartikeln in der Keramikmatrix, das als Katalysator verwendbar ist. Neue Untersuchungen zeigen, dass dieses Material unerwartete, elektronische Eigenschaften hat. Es wurde beobachtet, dass die Leitfähigkeit der diskreten Metallpartikel von der Metallpartikelgröße abhängig ist. Mit der Abnahme der Metallpartikelgröße vermindert sich auch die Leitfähigkeit des Komposits. Man nennt dieses Phänomen SIMIT (*size induced metal insulator transition*).<sup>74)</sup>

Ein Weg zur Realisierung der nanometergroßen Metallpartikel in einer isolierten Keramik ist die Sol-Gel-Route. Die Verwendung der bifunktionalisierten Liganden, wie APTES und AEPTMS öffnet zahlreiche Möglichkeiten Metalle in anorganischen Netzwerken zu fixieren. Variationen der Metalle und Liganden ergeben auch neue Materialeigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten.<sup>73,74, 76)</sup>

Eine weitere Möglichkeit der Synthese eines Katalysators ist dessen Aufbau in einer Interphase,<sup>61)</sup> die Übergangsmetalle enthält. In diesem Fall sind Übergangsmetalle als reaktives Zentrum zwischen zwei anorganischen Matrizen gebunden. Es gibt zahlreiche Möglichkeiten entsprechende Systeme aufzubauen, um eine bestimmte Reaktion zu katalysieren. Ein Beispiel ist die CO-Insertionsreaktion mit Arylpalladiumkomplexen (Schema 5)



**Schema 5.** Beispiel einer CO-Insertion in eine Palladium-Aryl-Bindung in der Interphase.

## 4. Übergangsmetallkomplexe von 3-Aminopropyl-triethoxysilan (APTES) und 3-(2-Aminoethylamino)-propyl-trimethoxysilan (AEPTMS)

### 4.1. Komplexe von $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{CuCl}_2$ mit 3-Aminopropyl-triethoxysilan (APTES)

Die Untersuchungen für die Fixierung von Übergangsmetallen in einem anorganischen Netzwerk erfordern zuvor eine Synthese der Übergangsmetallkomplexe mit solchen Liganden, die hydrolysierbare Gruppe enthalten.<sup>74,77)</sup> Die meisten Komplexe dieses Typs liegen in Lösung vor. Die hydrolysierbare Gruppe bedingt oft eine sehr gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Ein einfaches, spektroskopisches Mittel den Komplex zu identifizieren ist die UV/VIS-Spektroskopie. Die charakteristische Absorption hängt von der Zahl und dem Typ der Liganden ab.

Potentiell geeignet sind Komplexe von Übergangsmetallen mit  $\gamma$ -Aminopropyl-triethoxysilan bzw.  $\gamma$ -Ethylendiaminopropyl-triethoxysilan. Sie sollten sich teilweise ähnlich wie Aminkomplexe verhalten.

Kupfer(II)-acetat-Monohydrat ist dimer ( $[\text{Cu}_2(\text{OCOCH}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) im kristallinen Zustand. In dieser Struktur sind die Metallatome angenähert quadratisch-planar von vier Sauerstoffatomen der brückenbildenden Acetatopgruppen umgeben. An jedes Kupfer(II)-Ion ist außerdem ein Sauerstoffatom des Wassers gebunden.<sup>78,79)</sup>

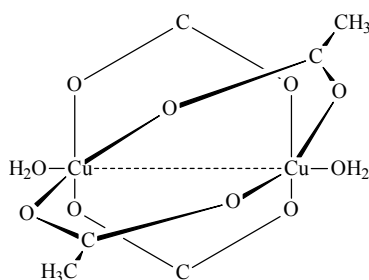


Abb. 4.1. Struktur des  $[\text{Cu}_2(\text{OCOCH}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Wassermoleküle können durch andere Donator-Liganden (L) wie Amine ohne merkliche Veränderungen der Struktur ersetzt werden.<sup>80,81)</sup> Dies führt zur Bildung von  $\text{Cu}_2(\text{OCOCH}_3)_4\text{L}_2$ .<sup>38)</sup> Im Fall des Liganden  $\text{R-NH}_2$  ersetzt der Ligand die Wassermoleküle und bildet  $\text{Cu}_2(\text{OCOCH}_3)_4(\text{R-NH}_2)_2$ .

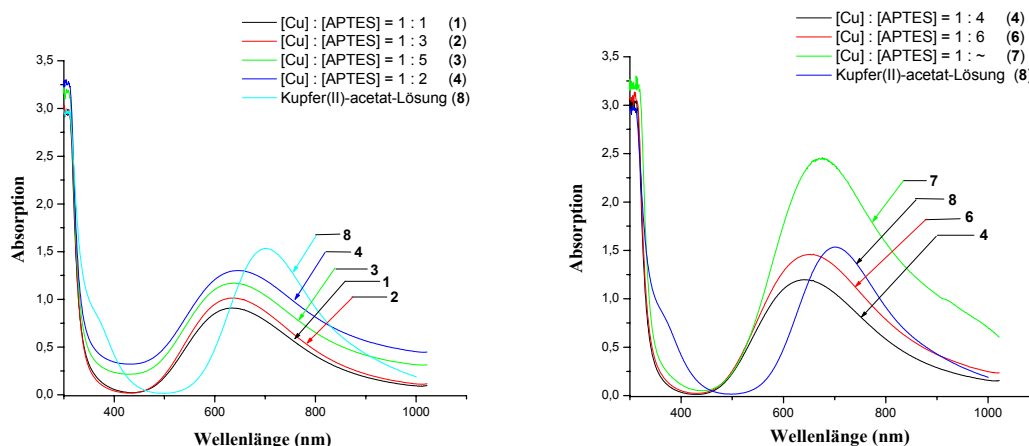
Das Kupfer(II)-carboxylat-System hat drei Absorptionsbanden im Bereich  $13.500\text{--}15.000\text{ cm}^{-1}$  (I),  $26.000\text{--}27.000\text{ cm}^{-1}$  (II) und  $38,00\text{--}40.000\text{ cm}^{-1}$  (III). Die Bande III ist intensiv und kann zweifellos als *charge-transfer* ( $\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ ) bezeichnet werden. Die Bande II wird

normalerweise nur als Schulter beobachtet. Die Position der Bande I hängt von den Eigenschaften des Liganden L ab.<sup>82)</sup>

Das UV/VIS-Spektrum der ethanolischen Kupfer(II)-acetat-Lösung (Kurve 8) (Abb. 4.2) zeigt eine Bande bei  $14.260 \text{ cm}^{-1}$  (I) und eine Schulter bei etwa  $27.200 \text{ cm}^{-1}$  (II). Die ethanolische Kupfer(II)-acetat-Lösung enthält weitgehend die dimere Verbindung  $\text{Cu}_2(\text{OCOCH}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die UV/VIS-Spektren der Mischungen mit APTES sehen ähnlich aus, aber die Bande I verschiebt sich zu höherer Energie. Offensichtlich verdrängen zunächst die APTES-Moleküle die Wassermoleküle. Die Umsetzung führt zur Bildung von  $\text{Cu}_2(\text{OCOCH}_3)_4 (\text{APTES})_2$ .

**Tab. 4.1.** UV/VIS-Daten der Mischungen von  $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  plus APTES in Ethanol

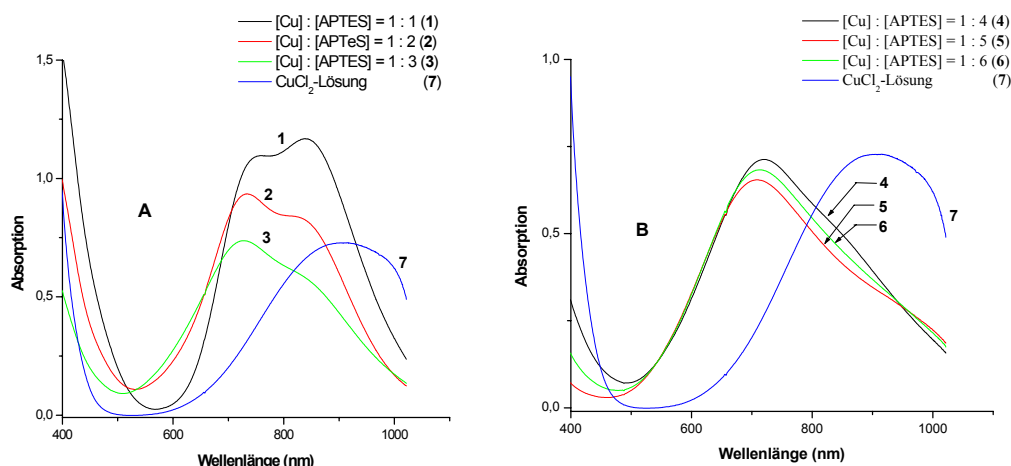
Nr.	Mischungen	$[\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (mol)	$[\text{APTES}]$ mol	$\lambda$ (nm)	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\varepsilon$ ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
1	1	0,0001	0,0001	633,85	15.780 (I)	91
2	2	0,0001	0,0002	637,45	15.690 (I)	101
3	3	0,0001	0,0003	637,43	15.690 (I)	97
4	4	0,0001	0,0004	641,01	15.600 (I)	120
5	5	0,0001	0,0005	644,59	16.520 (I)	100
6	6	0,0001	0,0006	651,75	15.340 (I)	146
7	7	0,0001	0,02	676,81	14.780 (I)	245
8	8 $[\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	0,0001	-	367,2 701,49	27.230 (II) 14.260 (I)	153 82



**Abb. 4.2.** UV/VIS-Spektren der Mischung von  $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  plus APTES in Ethanol,  $b = 0,1 \text{ cm}$  ( $\sim$  APTS im Überschuss)

Wenn man das Acetat-Ion im Ausgangskomplex durch das Chlorid-Ion ersetzt, erhält man ein anderes Spektrum (Abb. 4.3). Das Spektrum der ethanolischen Kupfer(II)-chlorid-Lösung (Kurve 7) zeigt eine einzelne breite Bande mit dem Maximum bei etwa  $11.000 \text{ cm}^{-1}$ . Möglicherweise liegt ein sechsfach koordinierter Kupfer(II)-Komplex  $[\text{Cu}(\text{EtOH})_4\text{Cl}_2]$  mit Chlorid-Ionen als Liganden vor.<sup>84)</sup>

Wegen des  $E_g$  Grundzustandes für das  $d^9$  Cu(II)-Ionen im oktaedrischen Feld, werden praktisch die Kupfer(II)-Komplexe tetragonal verzerrt (Jahn-Teller-Effekt).<sup>85,86)</sup> Wegen der Verzerrung werden solche Kupfer(II)-Komplexe daher vier kurze Bindungen in der xy-Ebene und zwei längere Bindungen auf der z-Achse haben. Diese Komplexe ergeben praktisch nur eine einzelne breite Bande im sichtbaren Bereich, die möglicherweise aus drei Komponenten besteht.<sup>38,84)</sup>



**Abb. 4.3.** UV/VIS-Spektren der Mischungen von CuCl<sub>2</sub> plus APTES in Ethanol,  $b = 0,1$  cm ( $\sim$  = APTS im Überschuss)

**Tab. 4.2.** UV/VIS-Daten der Mischungen von CuCl<sub>2</sub> plus APTES in Ethanol

Nr.	Mischungen	[CuCl <sub>2</sub> ] (mol)	[APTES] (mol)	$\lambda$ (nm)	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon$ (l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )
1	1	0,0001	0,0001	743,64 839,12	13.450 11.920	108 117
2	2	0.0001	0,0002	736,48 851,06	13.580 11.750	93 80
3	3	0,0001	0,0003	728,13 852,25	13.730 11.730	73 56
4	4	0,0001	0,0004	720,97	13.870	71
5	5	0,0001	0,0005	709,03	14.100	65
6	6	0,0001	0,0006	712,61	14.030	68
7	7 (CuCl <sub>2</sub> )	0,0001	-	904,76	11.050	73

Bei Zugabe vom APTES mit dem Molverhältnis CuCl<sub>2</sub> : APTES = 1 : 1 bis 1 : 3 entsteht ein Komplexbgemisch. Die Anwesenheit von Chlorid plus Ethanol in der Koordinations-sphäre ist jeweils durch die langwellige Schulter der Bande bei 11.920, 11.750 und 11.730 cm<sup>-1</sup> indiziert.(Abb. 4.3 A). Eine neue Bande mit dem Maximum bei etwa 14.000 cm<sup>-1</sup> (4, 5, 6 im Abb. 4.3 B) tritt in Mischungen mit hohen APTES-Gehalten (CuCl<sub>2</sub> : APTES < 1 : 4). Sie führt zu einer Farbvertiefung. Zugegebene APTES-Moleküle substituieren die

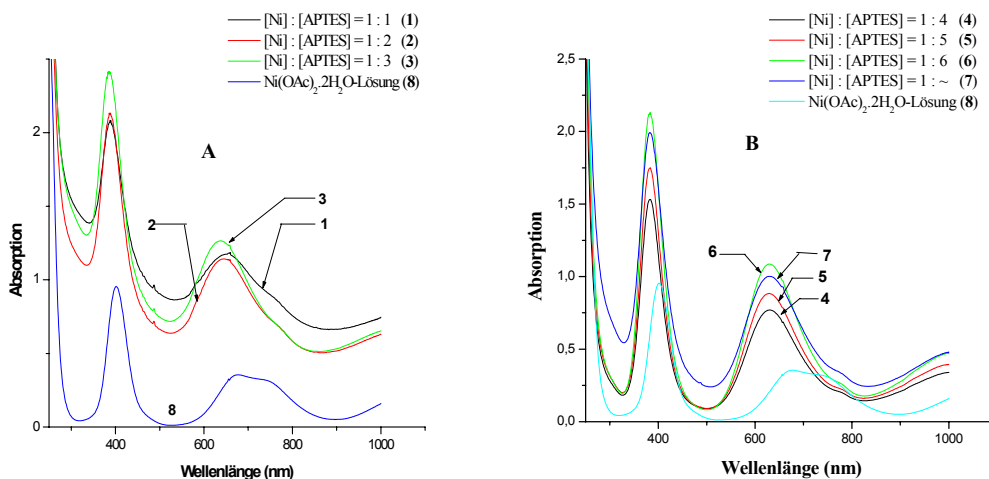
Ethanolmoleküle in der Koordinationssphäre. Es sollten nur vier APTES-Moleküle in die Koordinationssphäre aufgenommen werden,  $[\text{Cu}(\text{APTES})_4\text{Cl}_2]$ , da die Anlagerung des fünften und sechsten APTES-Moleküls energetisch ungünstig ist (Jahn-Teller-Effektes).<sup>78)</sup>

#### 4.2. Komplexe von $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) sowie 3-(2-Aminoethylamino)-propyl-trimethoxysilan (AEPTMS)

Die Komplexe des Ni(II)-Ions demonstrieren ein gutes Beispiel für die Beziehung zwischen Farben und Spektrum.<sup>87)</sup> Eine blassblaue Lösung von  $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Spektrum 8 von Abb. 4.4.) mit Zusatz von APTES in verschiedenen Konzentrationen ergibt eine Reihe von Komplexen (Abb. 4.4). Die Spektren dieser Komplexe sehen ähnlich wie die von einer  $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen aus.

Das Ni(II) Ion mit  $d^8$  Konfiguration hat einen  $^3F$  Russel-Saunders Grundzustand. Im oktaedrischen Feld spaltet er in drei Terme  $^3A_{2g}$ ,  $^3T_{2g}$ ,  $^3T_{1g}$  auf. Hinzu kommt aus dem  $^3P$ -Zustand resultierende  $^3T_{1g}$  Term. Im Korrelationsdiagramm für das Ni(II)-Ion im oktaedrischen Feld (vgl. Abb. 2.3.2) gibt es demnach  $^3A_{2g}$  als Grundzustand und drei Anregungszustände.<sup>38)</sup> Aus diesem Grund werden drei spin-erlaubte Übergänge erwartet :

$$^3T_{2g} \leftarrow ^3A_{2g} (\nu_1), \quad ^3T_{1g}(F) \leftarrow ^3A_{2g} (\nu_2), \quad ^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3A_{2g} (\nu_3)$$



**Abb. 4.4.** UV/VIS-Spektren der Mischungen von  $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  plus APTES in Ethanol,  $b = 0,1 \text{ cm}$  ( $\sim$  APTS im Überschuss)

Die drei Übergänge treten in Bereichen zwischen  $7.000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $13.000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $11.000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $20.000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ),  $19.000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $27.000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) auf.<sup>7)</sup> Aus Abb. 2.3.2 kann man sehen, dass  $\nu_1 \approx 5/9 \nu_2$  ist, somit kann man  $\nu_1$  aus  $\nu_2$  abschätzen und auch aus  $\nu_1$  und  $\nu_2$  den  $10 Dq$ -Wert berechnen, da  $10 Dq = \nu_1$  bzw.  $18\nu_2$  ist.



**Tab. 4.3.** UV/VIS-Daten der Mischungen von  $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  plus APTES in Ethanol

Nr.	Mischungen	$[\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (mol)	[APTES] (mol)	$\lambda$ (nm)	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon$ ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
1	<b>1</b>	0,0001	0,0001	389,57 641,13	25.670 15.600 ~13.300	208 117 31
2	<b>2</b>	0.0001	0,0002	388,74 645,43	25.720 15.490 ~13.300	213 114 31
3	<b>3</b>	0,0001	0,0003	387,09 636,47	25.830 15.710 ~13.300	241 126 31
4	<b>4</b>	0,0001	0,0004	383,78 630,78	26.060 15.850	153 77
5	<b>5</b>	0,0001	0,0005	383,78 629,16	26.060 15.890	175 88
6	<b>6</b>	0,0001	0,0006	386,26 629,97	25.890 15.870	210 109
7	<b>7</b>	0,0001	0,02	387,09 631,60	25.830 15.830	209 100
8	<b>8</b> $[\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	0,0001	-	401,12 674,42 750,84	24.930 14.830 13.320	95 35 31

Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat,  $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**8**) (Abb. 4.6) hat drei Banden bei 24.930, 14.830 und 13.320  $\text{cm}^{-1}$  (Schulter) und möglicherweise noch eine im nahen Infrarot-Bereich. Diese drei Banden sind charakteristisch für sechsfach koordiniertes Nickel(II). Es gibt keine Hinweise auf einen tetraedrischen oder quadratisch-planaren Komplex, weil im Falle eines tetraedrischen Nickel(II)-Komplexes eine *multiple* Bande bei etwa 16.000  $\text{cm}^{-1}$  [ $^3\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow ^3\text{T}_1(\text{v}_3)$ ] und eines quadratisch-planaren keine Bande unter 10.000  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden sollte. Das Acetat-Ion scheint bei niedrigem APTES-Anteil in der Mischung als Ligand beteiligt zu sein, außerdem auch das Wasser.<sup>38,78)</sup>

Bei der Zugabe von APTES ersetzt dieser Aminligand die Wassermoleküle und dadurch verschiebt sich das Maximum der breiten Bande zu höherer Energie (Tab. 4.3). Bei den Mischungen der Molverhältnisse  $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{APTES} = 1 : 1, 1 : 2, \text{ und } 1 : 3$  (Abb. 4.6 A) liegen gemischte Komplexe  $[\text{Ni}(\text{APTES})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}(\text{OCOCH}_3)_2]$  neben einander vor, da nicht genug APTES vorhanden ist, um  $[\text{Ni}(\text{APTES})_4(\text{OCOCH}_3)_2]$  bzw.  $[\text{Ni}(\text{APTES})_6]^{2+}$  zu bilden. Darauf deuten auch die Schultern bei etwa 13.300  $\text{cm}^{-1}$ . Sie liegen im Bereich wie die von  $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Die Mischungen **5 bis 7** (Abb. 4.6 B) repräsentieren alle  $[\text{Ni}(\text{APTES})_4(\text{OCOCH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_{2-x}]$ . Es treten Übergänge bei 15.400  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_2$  ( $^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow ^3\text{A}_{2g}$ ) und bei 25.600  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_3$  ( $^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow ^3\text{A}_{2g}$ ) auf. Ausgehend von der Abb. 4.6. wird vermutet, dass der  $\nu_1$

( ${}^3T_{2g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$ ) Übergang wahrscheinlich zwischen 8000 und 10.000  $\text{cm}^{-1}$  auftritt. Nach der Berechnung aus  $\nu_2$  liegt  $\nu_1$  bei etwa 8500  $\text{cm}^{-1}$  und somit auch der 10Dq-Wert. Lässt man die Mischung mit dem Verhältnis  $[\text{Ni}] : [\text{APTES}] = 1:2$  mehrere Stunden stehen, bildet sich ein blassblauer Feststoff mit einer Ausbeute von 92 %. Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messungen am Feststoff zeigen, dass er amorph ist. Elementaranalysedaten (Tab. 4.4) zeigen, dass beim Komplex eine Kondensationsreaktion aufgetreten ist und alle Alkoxygruppen und Acetat-Ion nicht mehr Bestandteil des Feststoffes sind. Diese Verfestigung tritt mit immer weniger

**Tab. 4.4.** Elementaranalysedaten von  $\text{Ni}(\text{APTES})_2(\text{OCOCH}_3)_2$

Elemente	% gefunden	% berechnet 1*	% berechnet 2**
C	22,39	43,07	19,89
H	4,85	7,56	4,45
N	4,72	4,57	4,97
Ni	15,94	9,57	16,20

\*Berechnungen unter der Annahme, dass kein Sol/Gel Prozess stattfindet

\*\* Berechnungen unter der Annahme, es findet ein Sol/Gel Prozess statt, und keine Alkoxygruppen bleiben mehr übrig

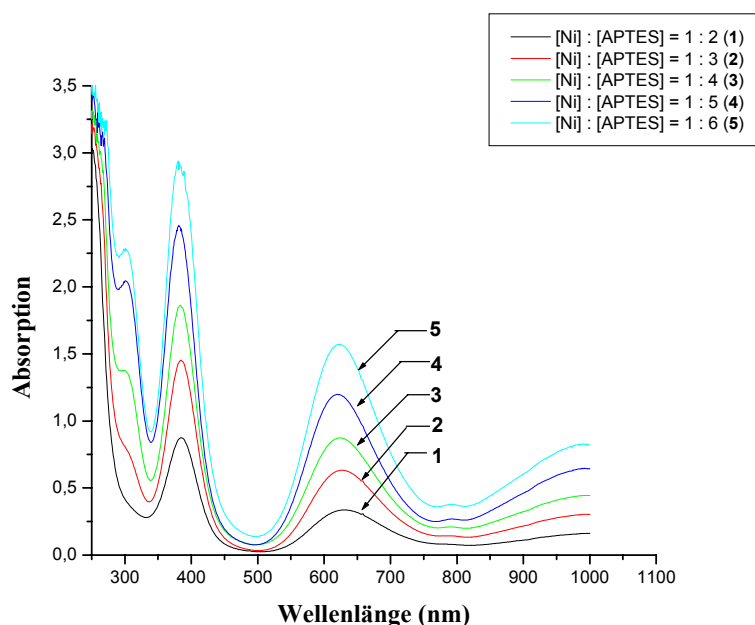
Ausbeute bei der Erhöhung der Konzentration von APTES auf. Bei einem Verhältnis von  $[\text{Ni}] : [\text{APTES}] = 1 : 6$  und  $1 : \sim$  ( $\sim = \text{APTES}$  im Überschuss) waren die Lösungen stabil. Nur bei geringerem APTES-Anteil lagen Mischungen von Feststoff und Lösung vor.

**Tab. 4.5.** UV/VIS-Datei der Mischungen von  $\text{NiCl}_2$  plus APTES in Ethanol

Nr.	Mischungen	$[\text{NiCl}_2]$ (mol)	$[\text{APTES}]$ (mol)	$\lambda$ (nm)	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\varepsilon$ ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
1	1	0,0001	0,0002	385,21 630,53	25.960 15.860	88 34
2	2	0,0001	0,0003	303,35 (s) 384,04 627,04	32.965 26.040 15.950	79 145 63
3	3	0,0001	0,0004	303,55 (s) 383,22 630,27	32.940 26.090 15.870	136 153 77
4	4	0,0001	0,0005	300,86 380,04 622,39	33.240 26.310 16.070	204 245 120
5	5	0,0001	0,0006	300,86 380,04 622,39	33.240 26.310 16.070	229 293 157

Bei den Komplexen aus  $\text{NiCl}_2$  und APTES (Abb. 4.5 und Tab. 4.5) treten Übergänge  $\nu_2$  ( ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ ) bei etwa 16.000  $\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_3$  ( ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$ ) bei etwa 26.000  $\text{cm}^{-1}$  auf. Der dritte Übergang ( $\nu_1$ ) kann wegen des Messbereiches nicht exakt identifiziert werden, aber in den Spektren (Abb. 4.7) zeichnet sich der Beginn eines Maximums zwischen 9000

und  $10.000\text{ cm}^{-1}$  ab. Wie aus Abb. 2.2.3 ersichtlich, ist  $\nu_1 \approx 5/9 \nu_2$ , somit können  $\nu_1$  und der  $10Dq$ -Wert zu etwa  $9000\text{ cm}^{-1}$  berechnet werden.<sup>13)</sup> Nach dieser Auswertung sind die Komplexe aus  $\text{NiCl}_2$  und APTES oktaedrisch,  $[\text{Ni}(\text{APTES})_6]\text{Cl}_2$ . Die Zuordnung ist analog zu  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{-NH}_2)_6]^{2+}$  (Tab. 4.7) möglich.



**Abb. 4.5.** UV/VIS-Spektren der Mischungen von  $\text{NiCl}_2$  plus APTES in Ethanol,  $b=0,1\text{ cm}$

Die Spektren der Komplexe aus  $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und AEPTMS gleichen denen des  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ <sup>78,38,88)</sup> (siehe Tab. 4.7). Es gibt drei Banden in den UV/VIS-Spektren, wie in Abb. 4.6 gezeigt. Es bilden sich wahrscheinlich  $[\text{Ni}(\text{R-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_3(\text{OCOCH}_3)_2]$  Komplexe.

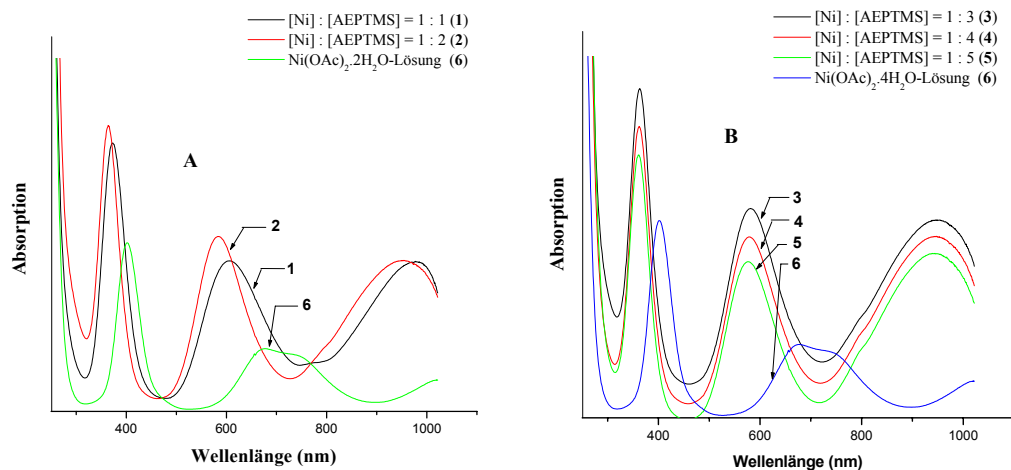
Die drei entstehenden Bande können wie folgt zugeordnet werden :

$$\nu_1 \quad {}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g} \quad E = 10 Dq \quad \Rightarrow \text{bei etwa } 10.500\text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2 \quad {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g} \quad E \approx 18 Dq \quad \Rightarrow \text{bei etwa } 17.200\text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3 \quad {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g} \quad E \approx 18 Dq + 15 B \quad \Rightarrow \text{bei etwa } 27.800\text{ cm}^{-1}$$

Der  $10Dq$  Wert beträgt demnach etwa  $10.500\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\bar{\nu}$ -Werte entsprechen denen von  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  (Tab. 4.7). Sie charakterisieren praktisch den Komplex als  $[\text{Ni}(\text{AEPTMS})_3]^{2+}$



**Abb. 4.6.** UV/VIS-Spektren der Mischungen von  $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  plus AEPTMS in Ethanol,  $b = 0,1$  cm

**Tab. 4.6.** UV/VIS-Daten der Mischungen von  $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  plus AEPTMS in Ethanol

Nr.	Mischungen	$[\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (mol)	$[\text{AEPTMS}]$ (mol)	$\lambda$ (nm)	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon$ ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
1	1	0,0001	0,0001	372,48 606,40 978,76	26.850 16.490 10.220	152 85 85
2	2	0.0001	0,0002	364,12 584,91 950,11	27.460 17.100 10.530	161 99 85
3	3	0,0001	0,0003	362,93 581,33 950,11	27.550 17.220 10.530	149 91 86
4	4	0,0001	0,0004	361,74 578,95 944,15	27.640 17.270 10.590	141 88 88
5	5	0,0001	0,0005	389,19 643,39 944,15	25.690 15.540 10.590	137 86 90
6	6 $[\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	0,0001	-	401,12 674,42 750,84	24.930 14.830 13.320	96 35 31

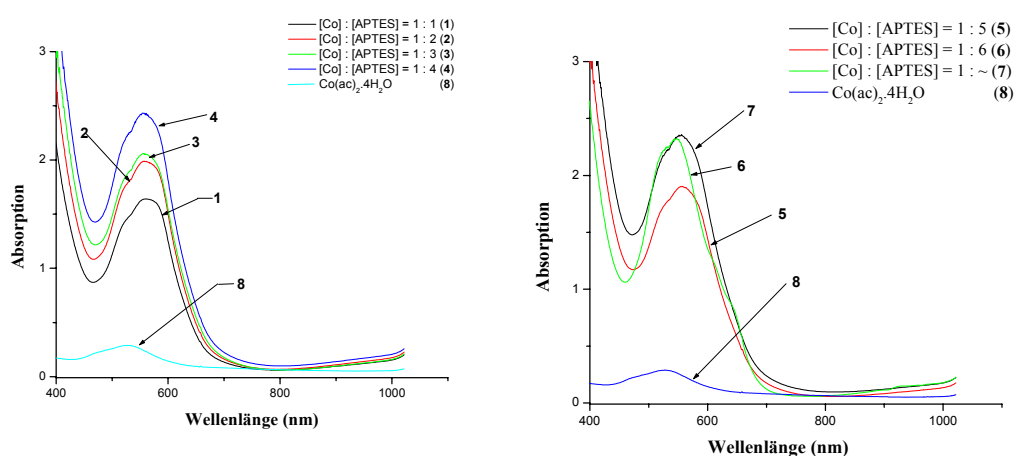
**Tab. 4.7.** Spektren der oktaedrischer Nickel (II)-Komplexe (ungefähre Bandenlage in  $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>78,38,88)</sup>

Übergang	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{-NH}_2)_6]^+$
${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ ( $\nu_1$ )	9.000	11.000	10.000
${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ ( $\nu_2$ )	14.000	18.000	16.779
${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$ ( $\nu_3$ )	25.000	30.000	27.322

Aus dem Vergleich der Spektren der Komplexe aus  $\text{Ni}^{2+}$  und APTES und AEPTMS folgt, dass AEPTMS am Nickel im Vergleich zu APTES stärker gebunden wird.

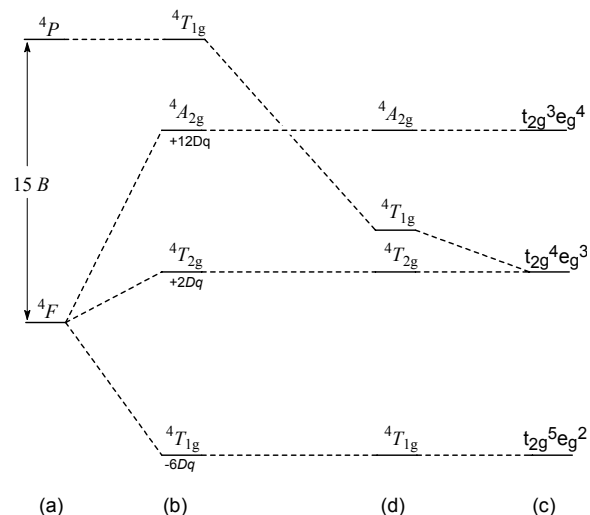
### 4.3. Komplexe aus $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES)

Die UV/VIS-Spektren (Abb. 4.7) der Kobalt(II)-Komplexe aus  $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und APTES und die von  $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  haben ihr langwelliges Maximum bei niedrigerer Energie als  $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Das  $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zeigt eine *multiple* gesplattene breite Bande mit dem Maximum bei  $18.950 \text{ cm}^{-1}$  und einer Schulter bei  $21.000 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Bande ist typisch für sechsfach koordinierte Kobalt(II)-Komplexe. Bei  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  tritt sie bei  $19.400 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $21.100 \text{ cm}^{-1}$  auf.<sup>38)</sup> Man kann sie dem  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$ -Übergang zuordnen (siehe Abb. 4.8). Die Schulter im höheren Energiebereich ist eine Folge des spinverbotenen Überganges zu Dublett-



**Abb. 4.7.** UV/VIS-Spektren der Mischungen von  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  plus APTES in Ethanol,  $d = 0,1 \text{ cm}$

Zuständen, die von (freien Ion)  ${}^2\text{G}$  und  ${}^2\text{H}$ -Termen kommen. Die Bande des  ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$ -Überganges liegt vermutlich zwischen  $8000$  und  $9000 \text{ cm}^{-1}$ . Das  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  und das  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  zeigen diesen Übergang bei  $8.100 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $9.000 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>83)</sup> Unter Verwendung dieser beiden Zuordnungen lässt sich berechnen, dass der  ${}^4\text{A}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$ -Übergang bei etwas niedrigerer Energie als die  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$ -Bande auftreten sollte. Da der  ${}^4\text{A}_{2g}$ -Term von einer  $t_{2g}^3 e_g^4$ -Konfiguration abstammt, während der  ${}^4\text{T}_{1g}$ -Term zum größten Teil von der  $t_{2g}^5 e_g^2$ -Konfiguration abgeleitet ist, stellt der  ${}^4\text{A}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$ -Übergang im wesentlichen einen Zweielektronenprozess dar, weshalb er weniger intensiv sein sollte als andere Übergänge. Diese geringe Intensität zusammen mit der engen Nachbarschaft der  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$ -Bande ist der Grund dafür, dass der  ${}^4\text{A}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}$ -Übergang nicht beobachtet wird.<sup>78,38)</sup> Aus dieser Zuordnung ist das  $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  als ein sechsfach koordinierter Co(II)-Komplex,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OCOCH}_3)_2]$  zu charakterisieren.



**Abb. 4.8.** Das Korrelationsdiagramm für  $d^7$  Ion im oktaedrischen Feld. (a) sphärisch gestörte Zustände, (b) gruppentheoretisch charakterisierte Zustände im schwach oktaedrischen Feld, (c) elektronische Konfigurationen in einem starken oktaedrischen Feld, (d) gruppentheoretische Zustände im starken oktaedrischen Feld, einschließlich interelektronische Abstoßung.

Bei der Zugabe von APTES zu Kobalt(II)-acetat ergibt sich eine *multiple* breite Bande, ihr Maximum liegt bei noch kleinerer Energie. Die  ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}$ -Bande tritt bei etwa 18.000  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei etwa 19.100  $\text{cm}^{-1}$  als eine Folge des spinverbotenen Übergangs zu Dublett-Zuständen auf.

**Tab. 4.8.** UV/VIS-Daten der Mischungen von  $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  plus APTES in Ethanol

Nr.	Mischungen	$[\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (mol)	[APTES] mol	$\lambda$ (m)	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon$ ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
1	1	0,0001	0,0001	524,05 561,42	19.080 17.810	143 164
2	2	0.0001	0,0002	524,05 557,46	18.080 17.940	176 199
3	3	0,0001	0,0003	525,40 555,08	19.030 18.020	185 206
4	4	0,0001	0,0004	525,04 555,08	19.050 18.020	221 243
5	5	0,0001	0,0006	524,05 556,27	19.080 17.980	221 232
6	6	0,0001	0,0006	524,05 556,27	19.080 17.980	217 236
7	7	0,0001	0,2	524,05 546,72	19.080 18.290	221 232
8	8 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,0001	-	476,96 527,63	21.000 18.950	23 29

Wenn die Mischung mit dem Ansatzverhältnis  $[\text{Co}] : [\text{APTES}] = 1 : 2$  mehrere Stunden stehen gelassen wird, bildet sich ein violetter Feststoff mit der Ausbeute 71 %. Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Messungen am Feststoff zeigen, dass er amorph ist. Elementar-

analysedaten (Tab. 4.9) beweisen, dass eine Kondensationsreaktion aufgetreten ist und alle Alkoxygruppen und Acetatanionen nicht mehr im Feststoff vorhanden sind. Bei höherem Verhältnis entsteht zwar Feststoff aber mit geringer Ausbeute. Bei einem Ansatzverhältnis  $[\text{Ni}] : [\text{APTES}] = 1:6$  und  $1 : \sim$  ( $\sim = \text{APTES}$  im Überschuss) waren die Lösungen stabil.

**Tab. 4.9.** Elementaranalysedaten von  $\text{Co}(\text{APTES})_4(\text{OCOCH}_3)_2$

Elemente	% gefunden	% berechnet 1*	% berechnet 2**
C	28,71	43,09	19,90
H	5,72	7,56	4,45
N	5,41	4,57	4,97
Co	16,02	9,57	16,20

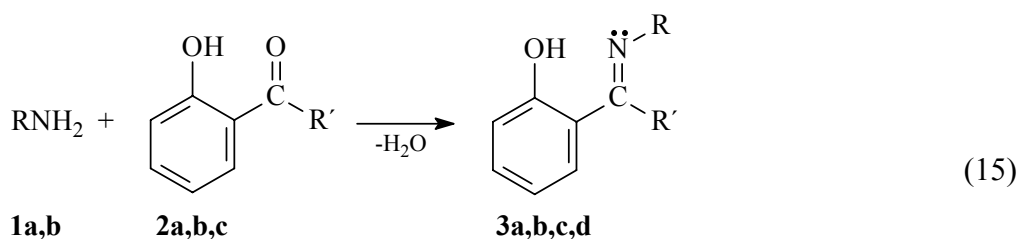
\*Berechnungen unter der Annahme, dass kein Sol/Gel-Prozess stattfindet

\*\* Berechnungen unter der Annahme, es findet ein Sol/Gel Prozess statt, und keine Alkoxygruppen bleiben mehr übrig

## 5. Komplexbildung der Schiff Basen von 3-Aminopropyl-triethoxysilan sowie 3-(2-Aminoethylamino)-propyl-trimethoxysilan mit 2-Hydroxybenzocarbonyl-Verbindungen

### 5.1. Die Liganden : Die Synthese der Schiff-Basen

Die Azomethine wurden durch Umsetzung von 3-Aminopropyl-triethoxysilan (APTES) bzw. 3-(2-Aminoethylamino)-propyl-trimethoxysilan (AEPTMS) mit Salicylaldehyd bzw. 2-Hydroxyacetophenon und 2-Hydroxypropiophenon in einer Kondensationsreaktion synthetisiert (Gl. 15).<sup>44,57, 89)</sup>



Tab. 5.1. R und R' Gruppe vom Gl.15

Verbindung	R	R'
1a	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-
1b	(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-
2a	-	H
2b	-	CH <sub>3</sub>
2c	-	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
3a	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	H
3b	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
3c	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
3d	(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H

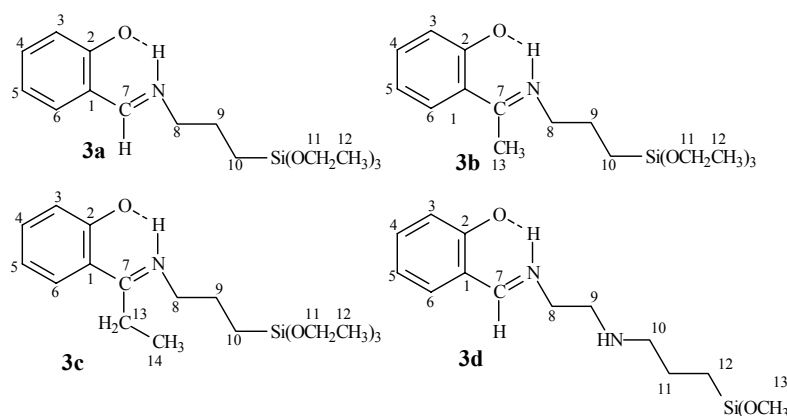


Abb. 5.1. Nummerierung der C-Atome der synthetisierten Liganden 3a-d



Das entstehende Wasser wurde durch Azeotrope-Destillation mit Toluol entzogen. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wurden die reinen Produkte (3a-d) als viskose Flüssigkeiten isoliert.<sup>57, 89)</sup>

Die Azomethinliganden wurden mittels IR-, NMR- und UV/VIS-Spektroskopie charakterisiert. In den IR-Spektren (Tab. 5.2) der synthetisierten Verbindungen wird keine C=O Valenzschwingung beobachtet.<sup>57)</sup> Statt dessen beobachtet man die Valenzschwingung der Azomethingruppe bei  $1635\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5.2). Die Existenz der Banden (Tab. 5.2) zwischen  $1623$  und  $1635\text{ cm}^{-1}$  ist ein starker Hinweis darauf, dass die  $\text{NH}_2$ -Gruppen der Aminverbindungen und die C=O Gruppen der 2-Hydroxybenzocarbonyl sich einer Schiff-Basen-Kondensation unterzogen haben.<sup>90)</sup>

Alle Liganden ergeben Banden zwischen  $2975$  und  $2876\text{ cm}^{-1}$ , die als C-H-Streckschwingungen von  $-\text{CH}_2$  und  $-\text{CH}_3$  zugeordnet werden können. Die typischen aromatischen C-H-Streckschwingungen liegen bei  $1586\text{ cm}^{-1}$ ,  $1524\text{ cm}^{-1}$  ( $1511\text{ cm}^{-1}$  bei **3b** und **3c**),  $1462\text{ cm}^{-1}$ . Eine weitere typische Bande vom aromatischen Ring, der zwei Substituenten in *ortho*-Stellung hat, ist die nichtebene C-H-Deformationsschwingung bei  $764\text{ cm}^{-1}$ . Die typischen C-O-Valenzschwingungen liegen bei  $1283\text{ cm}^{-1}$  (**3a** und **3d**) und  $1314\text{ cm}^{-1}$  (**3b** und **3c**).<sup>91)</sup> Die Banden bei  $1166$  (**3b** und **3c**) und  $1172$  und  $1190\text{ cm}^{-1}$  (**3a** und **3d**) und bei  $1085\text{ cm}^{-1}$  stammen von der Si-O-C-Valenzschwingung.<sup>41)</sup>

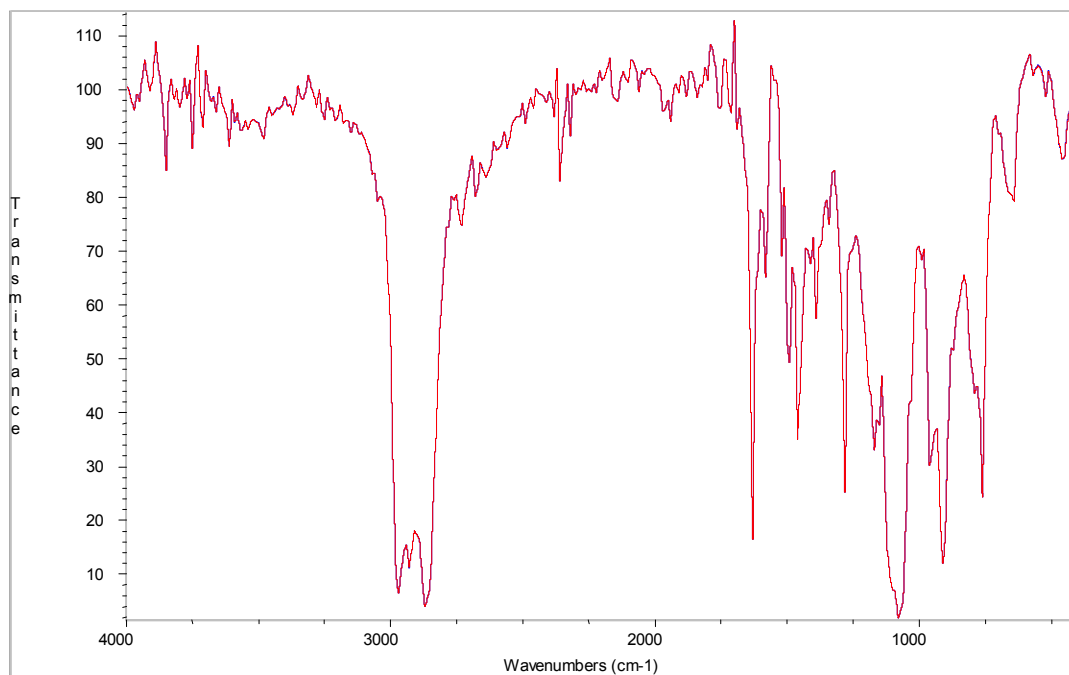


Abb. 5.2. IR-Spektrum von 2-Hydroxybenzyliden-3-propyl-triethoxysilan (**3a**)

**Tab. 5.2.** IR-Daten der azomethinfunktionalisierten Liganden (**3a-d**)

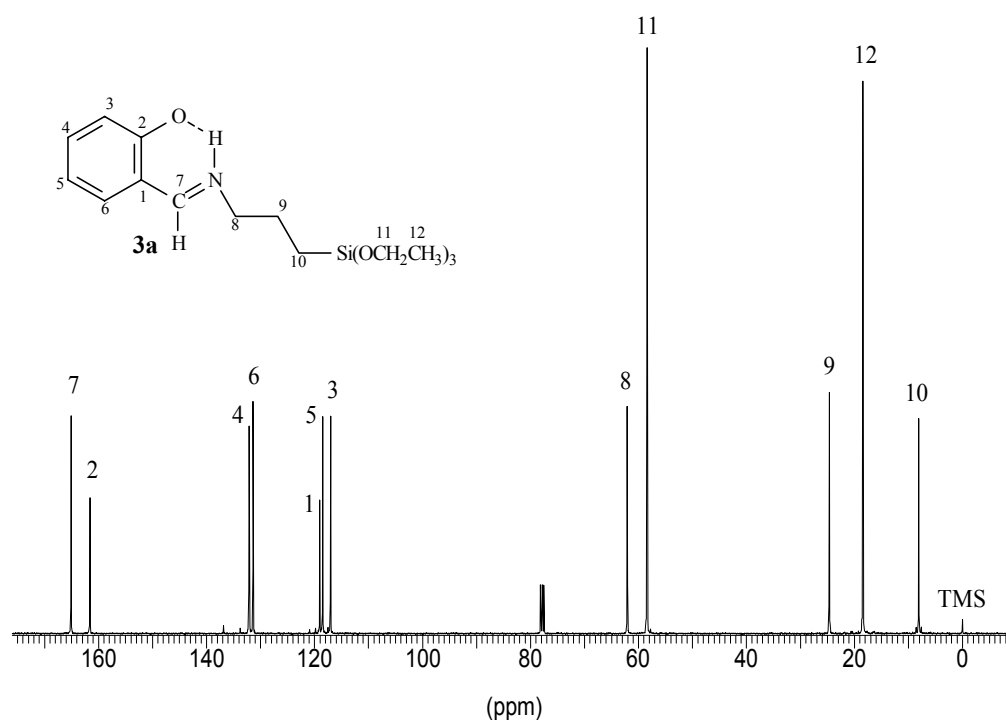
Ver- bindung	Banden $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )					
	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{Si-O-C})$	$\nu(\text{C-H})$
<b>3a</b>	2975 2932 2876	1635	1586 1524 1462	1283	1172 1085	913 764
<b>3b</b>	2975 2932 2876	1623	1586 1511 1456	1314	1166 1085	962 913 764
<b>3c</b>	2976 2938 2876	1623	1586 1511 1456	1314	1166 1085	913 764
<b>3d</b>	2975 2932 2876	1635	1586 1524 1462	1283	1190 1085	913 826 764

In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Tab. 5.3. und Abb. 5.3) weist das Azomethinkohlenstoffatom, C-7, eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zum Carbonylkohlenstoffatom der entsprechenden Ausgangsstoffe auf. Das Stickstoffatom schirmt wegen seiner kleineren Elektronegativität das C-7 stärker als das Sauerstoffatom ab. Die Signale des Atoms C-2 zeigen nur kleine Veränderungen der chemischen Verschiebung im Vergleich zu den entsprechenden Ausgangsverbindungen. Die chemische Verschiebung der aromatischen Kohlenstoffatome (C-1 bis C-6) liegen im Bereich 115,52 bis 132,06 ppm. Die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome verschieben sich zu höherem Feld, da die C=N-Bindung kleinere *-i*- und größere *+m*-Effekte als die C=O Bindung auf den Benzolring ausübt. Die Vergrößerung des Abschirmungseffektes tritt auch beim C-13 Atom der Liganden **3b** und **3c**, die direkt an C-7 gebunden sind, auf.

**Tab. 5.3.** Die <sup>13</sup>C-NMR chemischen Verschiebungen der Liganden (die Zahlen in Klammern beziehen sich auf die entsprechenden Ausgangsstoffe)

C-i	Signale $\delta_{\text{Liganden und (Ausgangsstoffe) (ppm)}$			
	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>3d</b>
C-1	<b>118,89</b> (120,68)	<b>118,13</b> (119,68)	<b>119,48</b> (119,16)	<b>119,19</b> (120,68)
C-2	<b>161,51</b> (161,58)	<b>164,45</b> (161,52)	<b>166,26</b> (162,28)	<b>161,59</b> (161,58)
C-3	<b>117,03</b> (117,55)	<b>115,52</b> (117,68)	<b>116,56</b> (118,41)	<b>116,83</b> (117,55)
C-4	<b>132,06</b> (136,88)	<b>131,56</b> (136,14)	<b>132,58</b> (136,07)	<b>132,29</b> (136,88)
C-5	<b>118,40</b> (119,78)	<b>117,96</b> (118,85)	<b>117,41</b> (118,81)	<b>118,63</b> (119,78)
C-6	<b>131,21</b> (133,65)	<b>127,22</b> (131,65)	<b>128,09</b> (129,77)	<b>131,55</b> (133,65)
C-7	<b>164,89</b> (197,6)	<b>170,88</b> (204,39)	<b>175,51</b> (207,02)	<b>166,22</b> (197,6)
C-8	<b>62,01</b> (45,40)	<b>50,31</b> (45,11)	<b>50,53</b> (45,11)	<b>60,16</b> (41,82)
C-9	<b>24,46</b> (27,24)	<b>23,07</b> (27,24)	<b>24,34</b> (27,24)	<b>50,04</b> (52,46)
C-10	<b>8,01</b> (7,58)	<b>7,26</b> (7,58)	<b>7,81</b> (7,58)	<b>52,60</b> (52,36)
C-11	<b>58,42</b> (58,35)	<b>58,45</b> (58,35)	<b>58,45</b> (58,35)	<b>23,47</b> (23,16)
C-12	<b>18,36</b> (18,31)	<b>18,94</b> (18,31)	<b>18,45</b> (18,31)	<b>6,75</b> (7,02)
C-13	-	<b>13,03</b> (26,83)	<b>20,78</b> (31,53)	<b>50,38</b> (50,51)
C-14	-	-	<b>11,96</b> (8,82)	-

Das Signal dieses C-Atomes verschiebt sich zum hohen Feldbereich. Beim C-8-Atom, das direkt am Stickstoff gebunden ist, tritt eine Tieffeldverschiebung auf, die durch den Elektronenzug des Benzolrings verursacht wird. Die Veränderungen der chemischen Verschiebung C-1 bis C-8 bei allen Liganden bzw. C-13 und C-14 bei Liganden **3b** und **3c**, sind ein guter Hinweis darauf, dass die Kondensation von C=O- und NH<sub>2</sub>-Gruppen zum Azomethin erfolgt ist. Die Bildung der C=N-Bindung verändert die Abschirmungs- bzw. Abschirmungseffekte auf die benachbarten Atome.

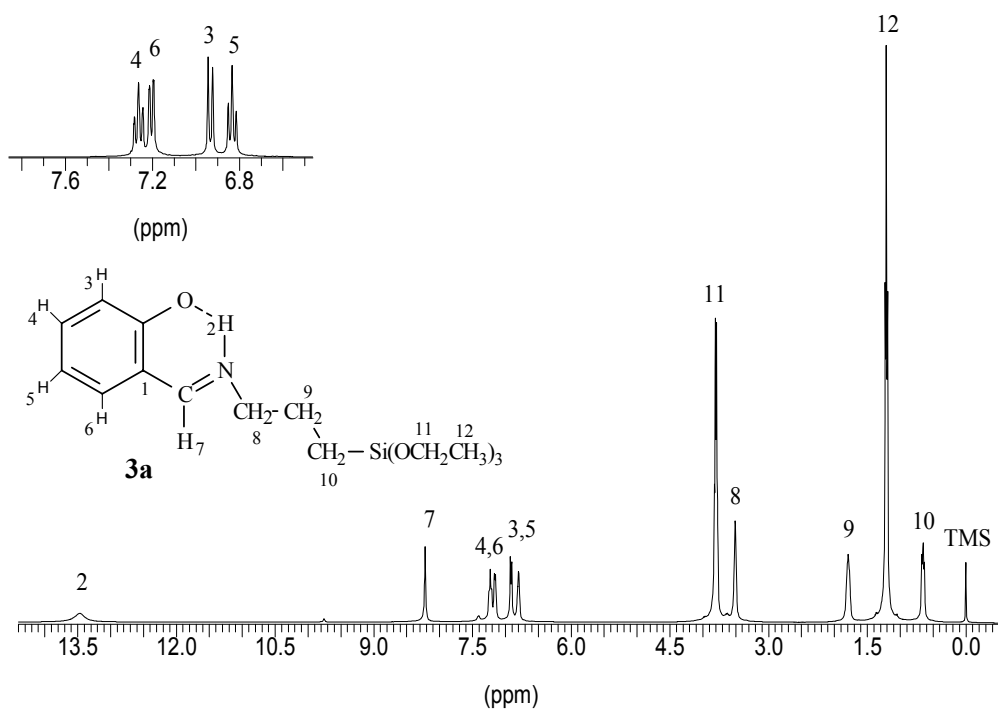


**Abb. 5.3.** <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) von 2-Hydroxybenzyliden-3-propyl-triethoxysilan (**3a**)

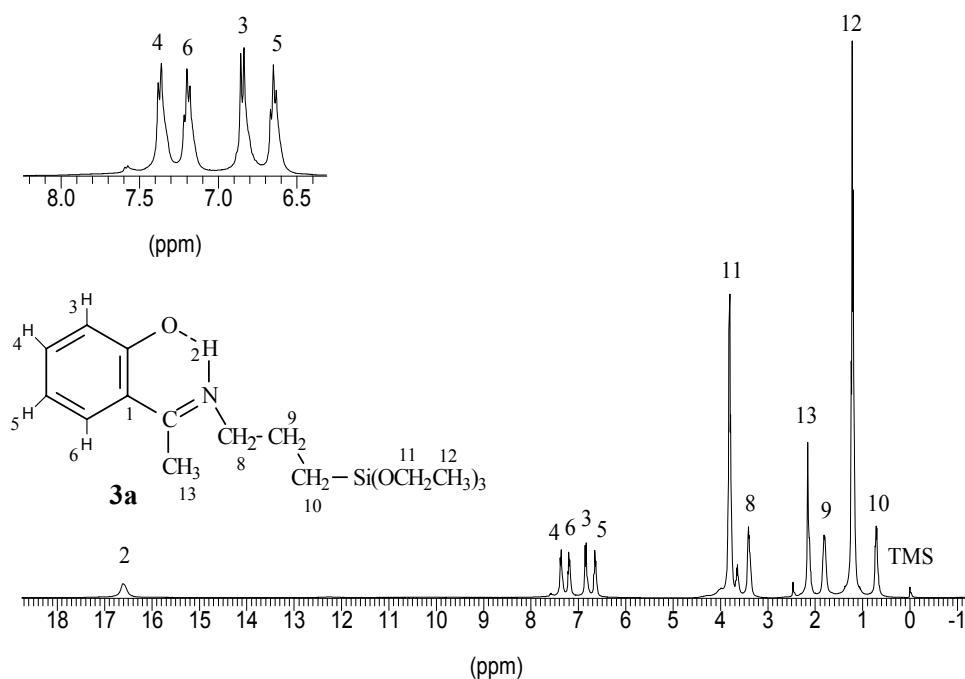
**Tab. 5.4.** Die <sup>1</sup>H-NMR chemischen Verschiebungen der Liganden

	$\delta_{\text{Liganden und (Ausgangsstoffe) (ppm)}$			
H-i	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>3d</b>
H-2	<b>13,55</b> (11,22)	<b>16,60</b> (12,3)	<b>16,77</b> (12,3)	<b>13,62</b> (11,22)
H-3	<b>6,93</b> (6,95)	<b>6,84</b> (6,85)	<b>6,88</b> (6,95)	<b>6,90</b> (6,95)
H-4	<b>7,24</b> (7,55)	<b>7,37</b> (7,49)	<b>7,40</b> (7,75)	<b>7,22</b> (7,55)
H-5	<b>6,83</b> (6,95)	<b>6,65</b> (6,95)	<b>6,68</b> (6,85)	<b>6,80</b> (6,95)
H-6	<b>7,20</b> (7,45)	<b>7,20</b> (7,90)	<b>7,21</b> (7,55)	<b>7,17</b> (7,45)
H-7	<b>8,29</b> (10,24)	-	-	<b>8,25</b> (10,24)
H-8	<b>3,56</b> (2,65)	<b>3,40</b> (2,65)	<b>3,64</b> (2,65)	<b>3,58</b> (2,80)
H-9	<b>1,82</b> (1,55)	<b>1,80</b> (1,55)	<b>1,86</b> (1,55)	<b>2,83</b> (2,67)
H-10	<b>0,69</b> (0,65)	<b>0,72</b> (0,65)	<b>0,74</b> (0,65)	<b>2,56</b> (2,63)
H-11	<b>3,82</b> (3,85)	<b>3,83</b> (3,85)	<b>3,80</b> (3,85)	<b>1,55</b> (1,60)
H-12	<b>1,22</b> (1,25)	<b>1,22</b> (1,25)	<b>1,21</b> (1,25)	<b>0,60</b> (0,65)
H-13	-	<b>2,15</b> (2,51)	<b>2,68</b> (4,02)	<b>3,50</b> (3,57)
H-14	-	-	<b>1,15</b> (1,24)	-

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Liganden **3a** (Abb. 5.4) zeigt ein breites Signal für das an Sauerstoff gebundene Proton bei 13,55 ppm, welches um 2,3 ppm tieffeldverschoben im Vergleich zu Salicylaldehyd auftritt. Dieses Phänomen beruht auf der Ausbildung intramolekularer Wasserstoff-Brücken zwischen Hydroxygruppe und dem N-Atom der Azomethingruppe.



**Abb. 5.4.**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) von 2-Hydroxybenzyliden-3-propyl-triethoxysilan (**3a**)



**Abb. 5.5.**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) von 2-Hydroxyacetophenyliden-3-propyl-triethoxysilan (**3b**)

Das Proton der Azomethingruppe H-7 zeigt ein Signal bei 8,29 ppm (Abb. 5.4). Im Vergleich zum entsprechenden Proton beim Salicylaldehyd erscheint es um 2 ppm (Tab. 5.4) zum Hochfeldbereich verschoben. Für die Protonen des Benzolrings werden aufgrund der *o*-Substitution vier Signale erhalten, die im Vergleich zu den  $^1\text{H}$ -Signalen des Benzolrings von Salicylaldehyd wie erwartet nur unwesentlich verändert vorliegen. Die Signale der H-8-Atome aller Liganden sind um etwa 1 ppm hochfeldverschoben, da der Elektronenzug des Benzolrings die Abschirmung an H-8 verringert.

Die Verschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signallagen von Ligand **3b** (Abb. 5.5) zeigt ähnliche Tendenzen wie die von Ligand **3a**. Die Verschiebung des Signals des sauerstoffgebundenen Protons ist noch größer als bei Ligand **3b** (Tab. 5.4). Die Methylgruppe am C-7 übt einen Elektronendruck aus und verstärkt deswegen die Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Hydroxygruppe und dem N-Atom der Azomethingruppe.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Methylgruppe (H-13) von Ligand **3a** bzw. der Methylengruppe (H-13) von Ligand **3c** werden wegen der Bildung der C=N-Bindung nur 0,36 ppm bzw. 1,44 ppm hochfeldverschoben.

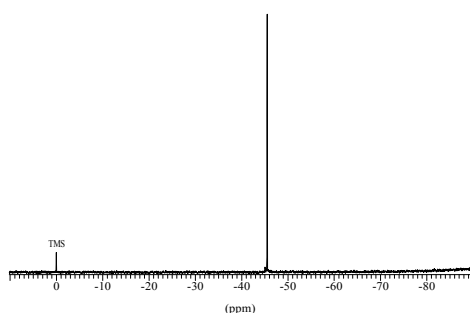


Abb. 5.6.  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) von Ligand **3a**

Tab. 5.5.  $^{29}\text{Si}$ -NMR chemischen Verschiebungen der Liganden und (Ausgangsstoff)

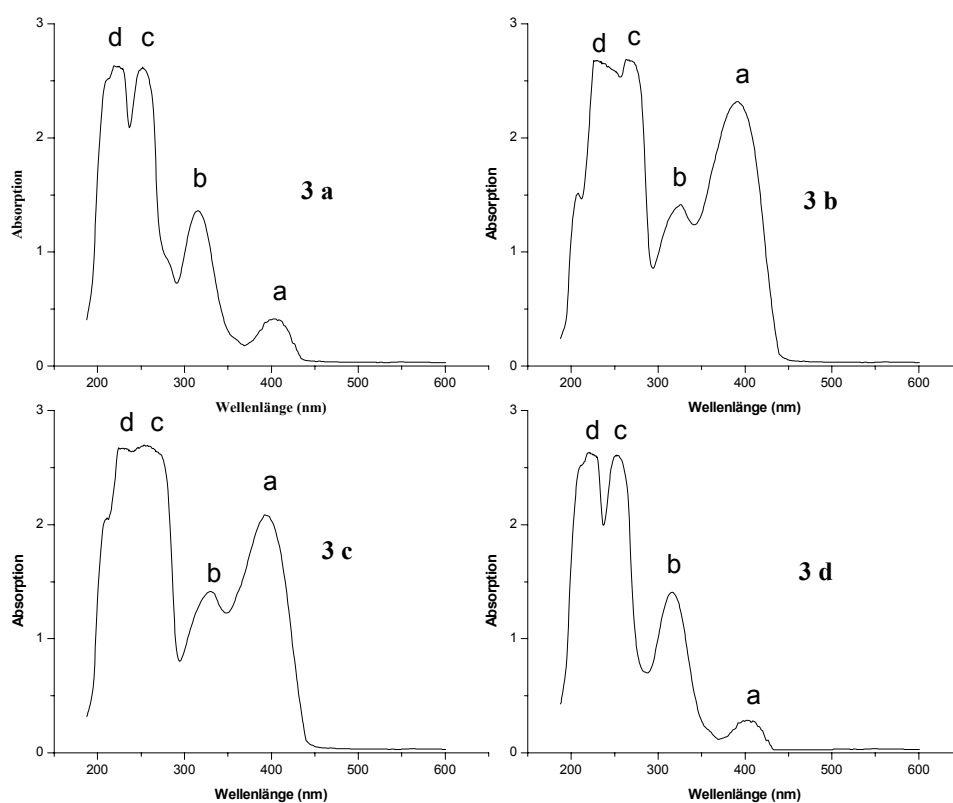
Verbindung	Signal $\delta$ (ppm)
<b>3a</b>	<b>-45,76</b> (45,33)
<b>3b</b>	<b>-46,05</b> (45,33)
<b>3c</b>	<b>-45,80</b> (45,33)
<b>3d</b>	<b>-41,83</b> (41,71)

Die Signale im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Liganden (Tab. 5.5) treten unverschoben im Vergleich zu den entsprechenden Ausgangsstoffen auf. Es hat keine Hydrolyse bei der Synthese stattgefunden, da nur ein Signal (Abb. 5.6) zu beobachten ist.

Tab. 5.6. UV/VIS-Daten der azomethinfunktionalisierten Liganden

Verbindung	Bande $\lambda$ (nm)			
	a ( $n \rightarrow \pi^*$ )	b ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	c ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) (Aromat)	d ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ )
<b>3a</b>	402.7	314.1	250,8	220.9
<b>3b</b>	390.7	324.9	265.1	228.1
<b>3c</b>	393.1	329.7	254.4	227.2
<b>3d</b>	402.7	315.4	252.0	220.9

Die UV/VIS-Spektren der Verbindungen **3a** und **3d** (Abb. 5.7) zeigen eine typische Bande bei 402 nm, welche dem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Azomethingruppe zugeordnet wird. Diese Bande entsteht durch Wechselwirkungen der Azomethingruppe  $-C=N$  mit dem Lösungsmittel. Ligand **3c** und **3b** gehen keine solche Wechselwirkung ein, da eine Alkylgruppe am C-7-Atom gebunden ist. Deshalb tritt der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei niedrigerer Energie (Tab. 5.6) auf. Die Banden bei 314 nm und 315 nm von Ligand **3a** und **3d** und die bei 324 und 329 von Ligand **3b** und **3c** sind  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zuzuordnen. Die größere Absorptionsenergie dieser Übergänge bei Ligand **3b** und **3c** wird durch den Methyl- und Ethylsubstituenten am Azomethinkohlenstoff (C-7) verursacht.



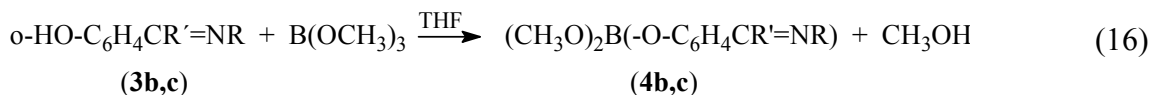
**Abb. 5.7.** UV/VIS-Spektren (in Ethanol) der Liganden **3a-d**

Im UV-Bereich treten noch zwei weitere Übergänge auf. Die Banden bei 250,8 nm (**3a**), 265.1 nm (**3b**), 254 nm.254,4 (**3c**), 252.0 nm (**3d**) können den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen der aromatischen Ringe zugeordnet werden und die intensive Bande im Bereich 220 nm einem  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang des konjugierten Azomethinsystems.

## 5.2. Bor- und Zinnkomplexe

### 5.2.1. Die Borkomplexe

II. Die Borkomplexe wurden durch Umsetzung von 2-Hydroxyacetophenyliden-3-propyl-triethoxysilan (**3b**) und 2-Hydroxyprophyphenyliden-3-propyl-triethoxysilan (**3c**) mit Borsäuretrimethylester,  $B(OMe)_3$ , in THF hergestellt (Gl.16). Um die Hydrolyse der Methoxygruppen des Borsäuretrimethylesters bzw. der Ethoxy- und Methoxygruppe bei den Liganden zu verhindern, erfolgte die Umsetzung unter Feuchtigkeitsausschluss.



Tab. 5.7. R und R' Gruppe von Gl.16

Verbindung	R	R'
<b>4b</b>	$(CH_3CH_2O)_3Si(CH_2)_3$	$CH_3$
<b>4c</b>	$(CH_3CH_2O)_3Si(CH_2)_3$	$CH_2CH_3$

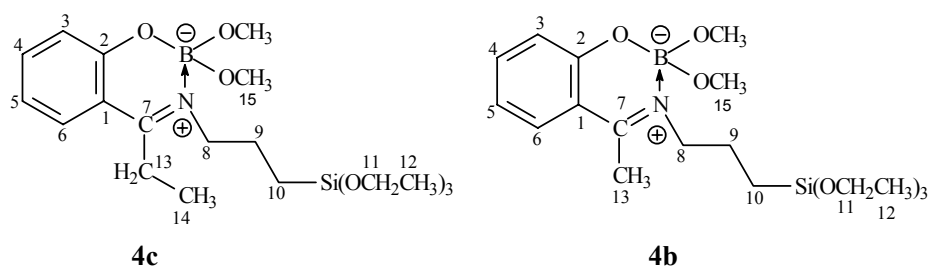


Abb. 5.8. Vermutete Struktur von **4c** und **4b**

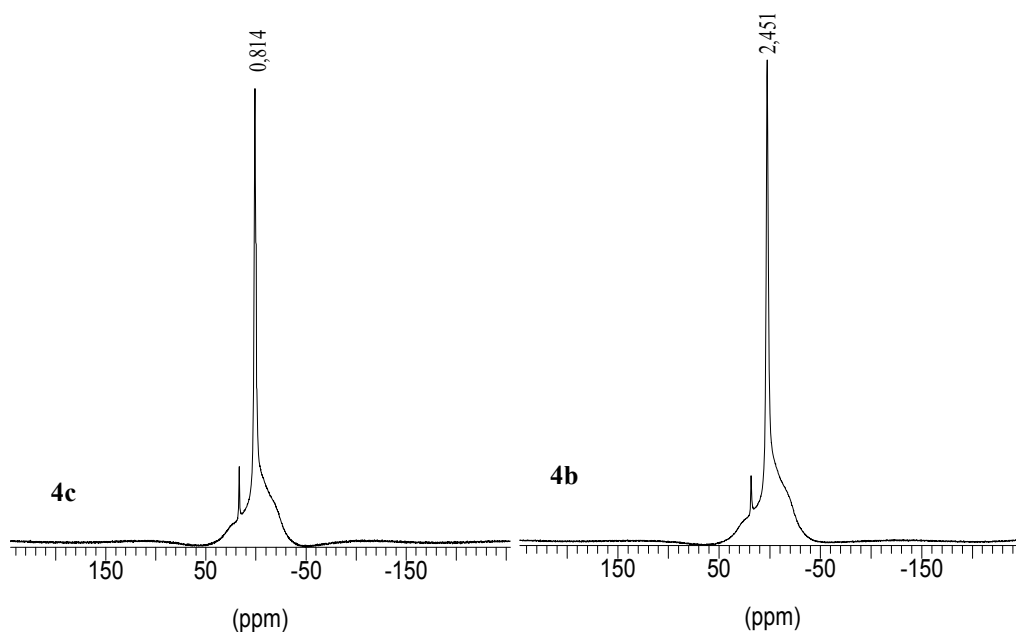
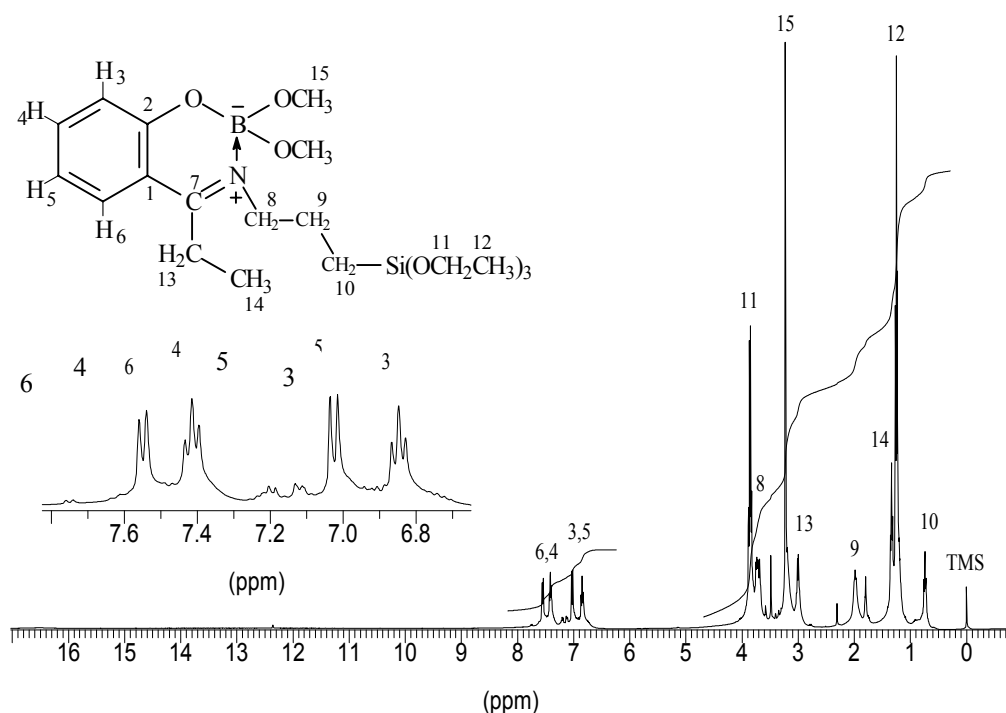


Abb. 5.9.  $^{11}B$ -NMR-Spektren von **4c** und **4b**

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signallage ist im allgemeinen vom Typ und der Zahl der Substituenten am Boratom abhängig.<sup>92)</sup> In dreifach koordinierten Borverbindungen liegen die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale tieffeldverschoben relativ zu  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  wohingegen in vierfach koordinierten Borverbindungen die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale hochfeldverschoben beobachtet werden.<sup>93)</sup> In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (Abb. 5.9) von **4b** und **4c** sind die Signale hochfeldverschoben und die Verbindungen weisen ein vierfach koordiniertes Boratom auf.<sup>94, 95, 96, 97)</sup>



III. Abb. 5.10.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4c**

Anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe **4b** und **4c** (Abb. 5.10) ist ersichtlich, dass die Umsetzung stöchiometrisch 1:1 abgelaufen ist. Das Fehlen des Signals des Protons der OH-Gruppe des freien Liganden (Tab. 5.8) weist auf die Vollständigkeit der Reaktion hin.

Tab. 5.8. Die  $^1\text{H}$ -NMR chemischen Verschiebungen der Komplexe **4b,c**

Signale $\delta_{\text{Komplex und (Liganden) (ppm)}$					
H-i	4b	4c	H-i	4b	4c
H-2	- (16,60)	- (16,77)	H-9	<b>1,93</b> (1.80)	<b>1,97</b> (1.86)
H-3	<b>6,98</b> (6,84)	<b>7,02</b> (6,88)	H-10	<b>0,75</b> (0.72)	<b>0,74</b> (0.74)
H-4	<b>7,42</b> (7,37)	<b>7,41</b> (7,40)	H-11	<b>3,84</b> (3.83)	<b>3,85</b> (3.80)
H-5	<b>6,85</b> (6,65)	<b>6,85</b> (6,68)	H-12	<b>1,25</b> (1.22)	<b>1,26</b> (1.21)
H-6	<b>7,55</b> (7,20)	<b>7,55</b> (7,21)	H-13	<b>2,57</b> (2.15)	<b>3,01</b> (2.68)
H-7	-	-	H-14	-	<b>1,34</b> (1.15)
H-8	<b>3,75</b> (3.40)	<b>3,72</b> (3.64)	H-15	<b>3,25</b>	

Bei den IR-Daten (Tab.5.9) sind für den Verlauf der Reaktion vor allem das Auftreten der C=N- und C-O-Schwingung bei  $1623\text{ cm}^{-1}$  und  $1314\text{ cm}^{-1}$  (**7b**) und  $1610\text{ cm}^{-1}$  und

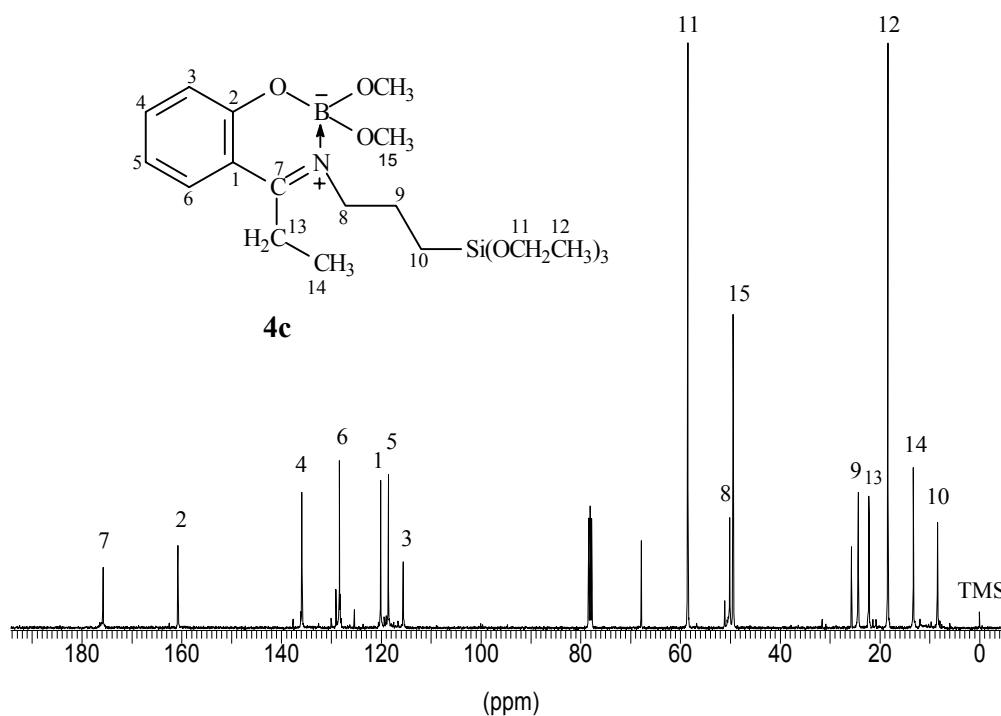


1314 cm<sup>-1</sup> (**7c**) charakteristisch. Die IR-Banden zeigen signifikante Wechselwirkungen zwischen Bor- und Stickstoff- sowie zwischen Bor- und Sauerstoff-Atomen.

**Tab. 5.9.** IR-Daten der Bor-Komplexe **4b** und **4c**

Ver- Bindung	Banden $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )					
	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{C-H})$ (Ar.)	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{Si-O-C})$	$\nu(\text{C-H})$ (Ar.)
<b>4b</b>	2975	1623	1561	1314	1172	752
	2932		1481			
	2895		1462			
<b>4c</b>	2975	1610	1561	1314	1085	764
	2938		1481			
	2882		1462			

In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Abb. 5.11 und Tab. 5.10) können verschiedene Veränderungen im Vergleich zum freien Liganden beobachtet werden. Das C-2 Signal wird deutlich in das Hochfeld verschoben, wobei die C(2)-O-B Bindung den Abschirmungseffekt vom Sauerstoff am C-2 vergrößert. Die Signale des C-7-Atoms zeigen nur eine kleine Hochfeldverschiebung. Die Tieffeldverschiebung der Signale von C-13 (**4b**) und C-14 (**4c**) weist die Wechselwirkung zwischen Bor- und Stickstoffatomen aus.

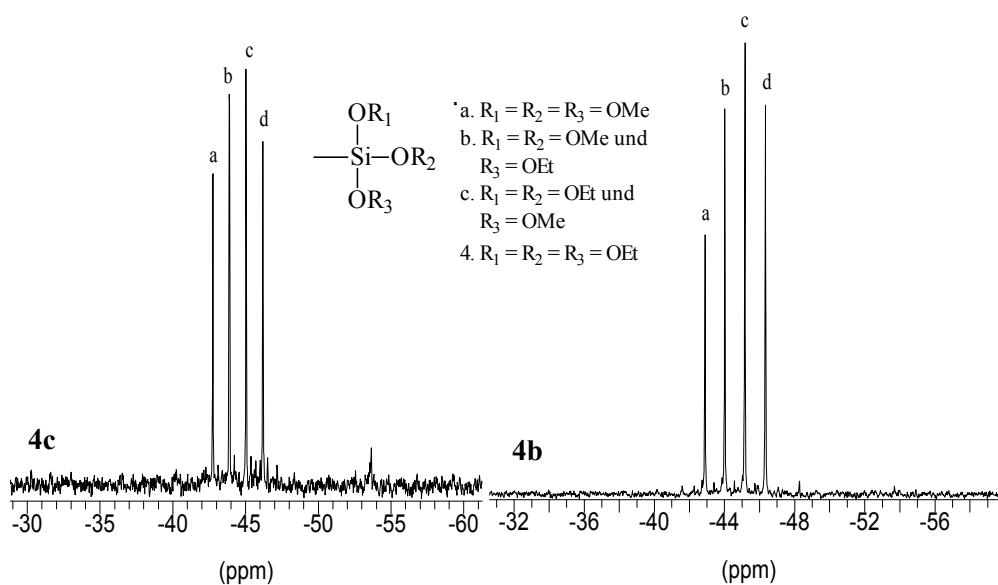


**Abb. 5.11.** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **4c**

**Tab. 5.10.** Die  $^{13}\text{C}$ -NMR chemischen Verschiebungen der Komplexe **4b,c**

Signale $\delta_{\text{Komplex und (Liganden) (ppm)}$					
C-i	<b>4b</b>	<b>4c</b>	C-i	<b>4b</b>	<b>4c</b>
C-1	<b>119,77</b> (118,13)	<b>120,11</b> (119,48)	C-9	<b>23,56</b> (23.07)	<b>24,34</b> (24.34)
C-2	<b>160,68</b> (164,45)	<b>160,75</b> (166,26)	C-10	<b>8,38</b> (7.26)	<b>8,41</b> (7.81)
C-3	<b>115,38</b> (115,52)	<b>115,58</b> (116,56)	C-11	<b>58,47</b> (58,45)	<b>58,49</b> (58,45)
C-4	<b>135,90</b> (131,56)	<b>135,90</b> (132,58)	C-12	<b>18,42</b> (18,94)	<b>18,40</b> (18,45)
C-5	<b>118,44</b> (117,96)	<b>118,37</b> (117,41)	C-13	<b>15,86</b> (13.03)	<b>22,18</b> (20.78)
C-6	<b>128,54</b> (127,22)	<b>128,37</b> (128,09)	C-14	-	<b>13,28</b> (11.96)
C-7	<b>171,23</b> (170,88)	<b>175,74</b> (175,51)	C-15	<b>49,44</b>	<b>49,44</b>
C-8	<b>50,66</b> (50.31)	<b>50,14</b> (50.53)			

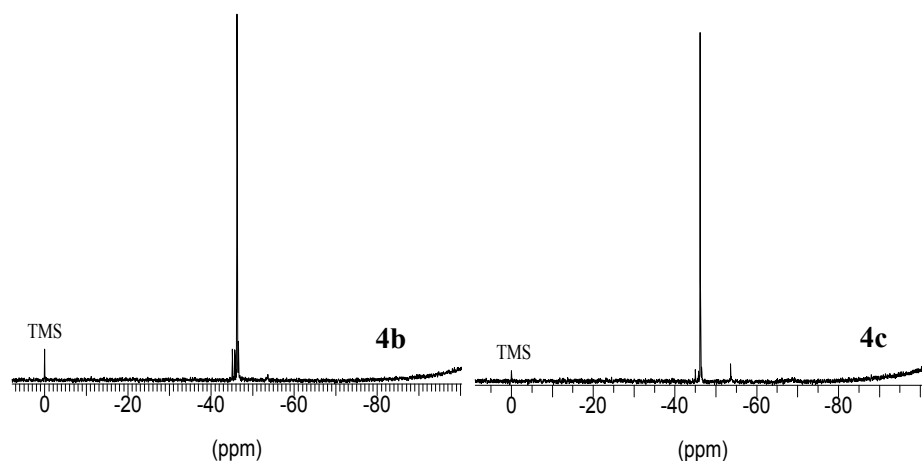
In den  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektren (Abb. 5.12) der in Toluol hergestellten Komplexe zeigt sich, dass das bei der Reaktion freigesetzte Methanol die Ethoxygruppe vom Liganden ersetzt. Dieses Phänomen macht sich durch die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale (Tab. 5.11), welche mono-, di- bzw. trisubstituierten Produkten zugeordnet werden können, bemerkbar.



**Abb. 5.12.**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der in Toluol hergestellten Komplexe **4b** und **4c**

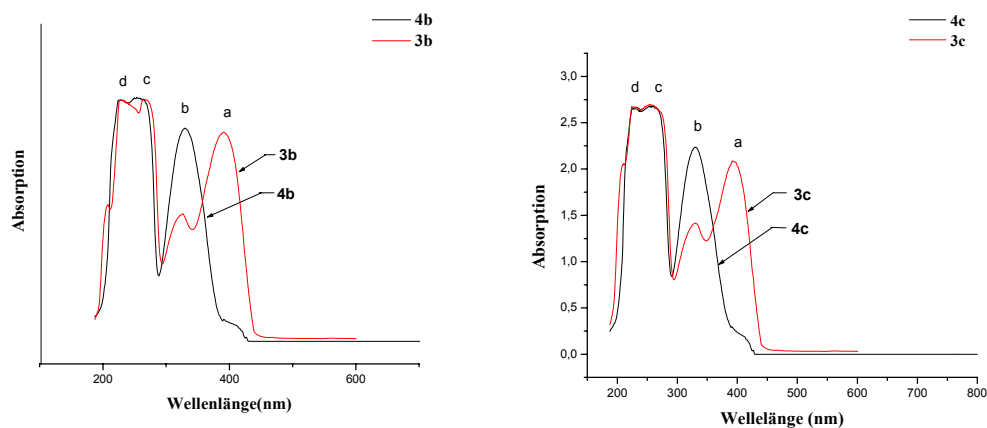
**Tab. 5.11.** Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR chemischen Verschiebungen der Komplexe **4b,c**

Signale $\delta_{\text{Komplex 4b und 4c}}$					
Si-i	<b>4b</b> (in Toluol)	<b>4c</b> (in Toluol)	Si	<b>4b</b> (in THF)	<b>4c</b> (in THF)
Si-a	-42,89 (trisubst.)	-42,77 (trisubst.)	Si	-46,30	-46,22
Si-b	-44,02 (disubst.)	-43,90 (disubst.)			
Si-c	-45,17 (monosubst.)	-45,105 (monosubst.)			
Si-d	-46,34 (triethoxy)	-46,21 (triethoxy)			



**Abb. 5.13.**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der in THF hergestellten Komplexe **4b** und **4c**

Bei den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren (Abb. 5.13) der in THF hergestellten Komplexe sieht man keine Veränderungen der Signallagen im Vergleich zu den entsprechenden freien Liganden. Es besteht nur eine geringe Tendenz für die Substitution der Ethoxygruppe durch das bei der Reaktion freigesetzte Methanol. Diese Substitution tritt wahrscheinlich nur in nichtpolaren Lösungsmitteln auf.



**Abb. 5.14.** UV/VIS-Spektren (in Ethanol) von **4b** und **4c**

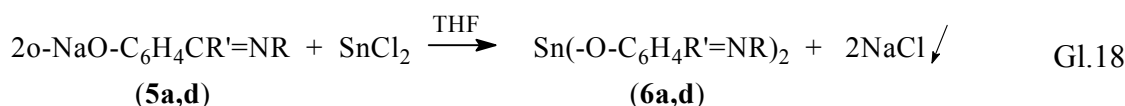
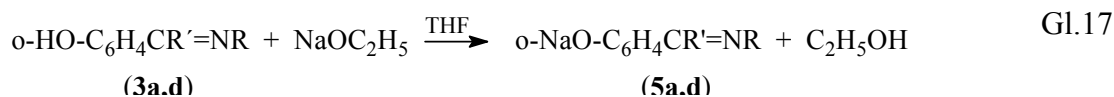
In den UV/VIS-Spektren (Abb. 5.14) sieht man, dass die Bande der Liganden bei 390 nm stark verschoben ist, während die andere Bande unverändert bleibt. Es ist wahrscheinlich, dass die Bildung der koordinativen Bindung zwischen dem Sauerstoff- und dem Boratom des Komplexes den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Liganden verschiebt.

**Tab. 5.12.** UV/VIS-Daten von **4b** und **4c** (die Zahlen im Klammern sind von entsprechenden Liganden )

Verbindung	Bande $\lambda(\text{nm})$		
	a ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	b ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )	c ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ )
<b>4b</b>	<b>330,9</b> (324.9)	<b>265,6</b> (265.1)	<b>228,1</b> (228.1)
<b>4c</b>	<b>330,9</b> (329.7)	<b>257,9</b> (254.4)	<b>228,1</b> (227.2)

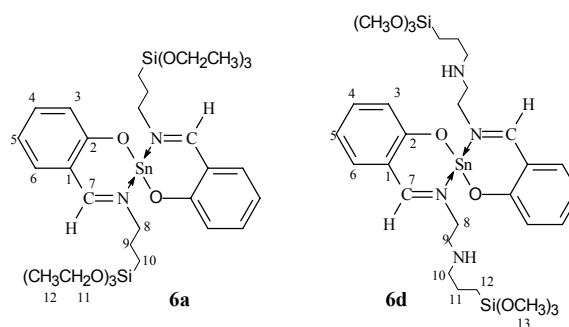
### 5.2.2 Die Zinn(II)-Komplexe

Die Zinn(II)-Komplexe **6a** und **6d** wurden durch Umsetzung der Na-Salze, Gl. 17 und Gl.18 von 2-Hydroxybenzyliden-3-propyl-triethoxysilan (**3a**), 2-Hydroxybenzyliden-2-aminoethyl-3-propyl-triethoxysilan (**3d**) mit Zinn(II)-chlorid in THF durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluss hergestellt (Tab. 5.13). Um die Hydrolyse der Ethoxy- und Methoxygruppen der Liganden zu verhindern, erfolgte die Umsetzung unter Feuchtigkeitsausschluss. Der Komplex lag in Lösung vor, wohingegen der ausgefallene Feststoff ausschließlich aus NaCl bestand. Die Reaktionsstöchiometrie wurde durch Wägen der ausgefallenen NaCl-Menge geprüft.



**Tab. 5.13.** R und R' Gruppe von Gl.17 und Gl.18

Verbindung	R	R'
<b>6a</b>	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	H
<b>6d</b>	(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H

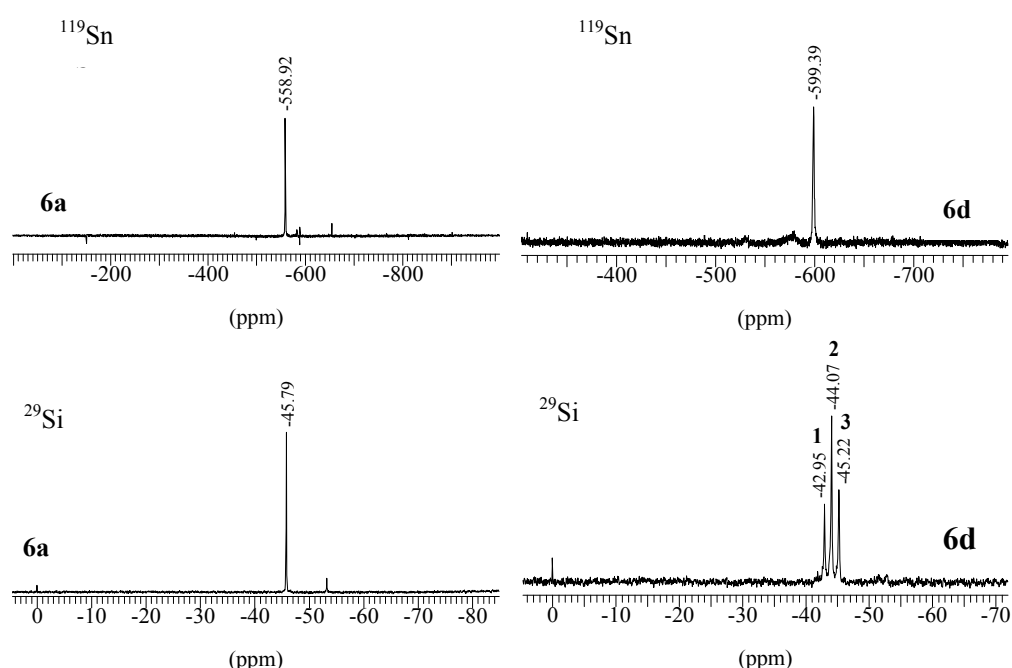


**Abb.5.15.** Die Struktur der Zinn(II)-Komplexe (**6a**, **6d**)

Zur Charakterisierung wurden <sup>119</sup>Sn-NMR-, IR-, <sup>13</sup>C-NMR-, <sup>1</sup>H-NMR- und UV/VIS-Spektren aufgenommen. In den <sup>119</sup>Sn-Spektren (Abb. 5.16) der Verbindung **6a** und **6d** (Abb. 5.15) beobachtet man eine große Tieffeldverschiebung im Vergleich zum <sup>119</sup>Sn-Signal des SnCl<sub>2</sub> (δ = -230 ppm in THF). Hier zeigt sich deutlich die durch die Komplexbildung hervorgerufene Veränderung in der chemischen Umgebung des Sn<sup>2+</sup>. Das

einziges Signal bei  $-558,92$  ppm (**6a**) bzw.  $-599,39$  ppm (**6b**). beweist, dass nur eine Verbindung gebildet wurde, die vierfach koordiniertes Sn(II) enthält.<sup>98,99</sup>

Das  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum der Verbindung **6a** zeigt keine Veränderung im Vergleich zum Ausgangsstoff. Aber bei **6d** ersetzt das bei der Bildung des Natriumsalzes der Liganden entstehende Ethanol die Methoxygruppen des Liganden. In diesem Fall fungiert Natriumethylat gleichzeitig als Katalysator für die Substitutionsreaktion. Dieses Phänomen macht sich im  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektrum (Abb.5.16) durch die Signale bei  $-44,07$  und  $-45,22$  ppm bemerkbar, welche den di- bzw. trisubstituierten Produkten entsprechen



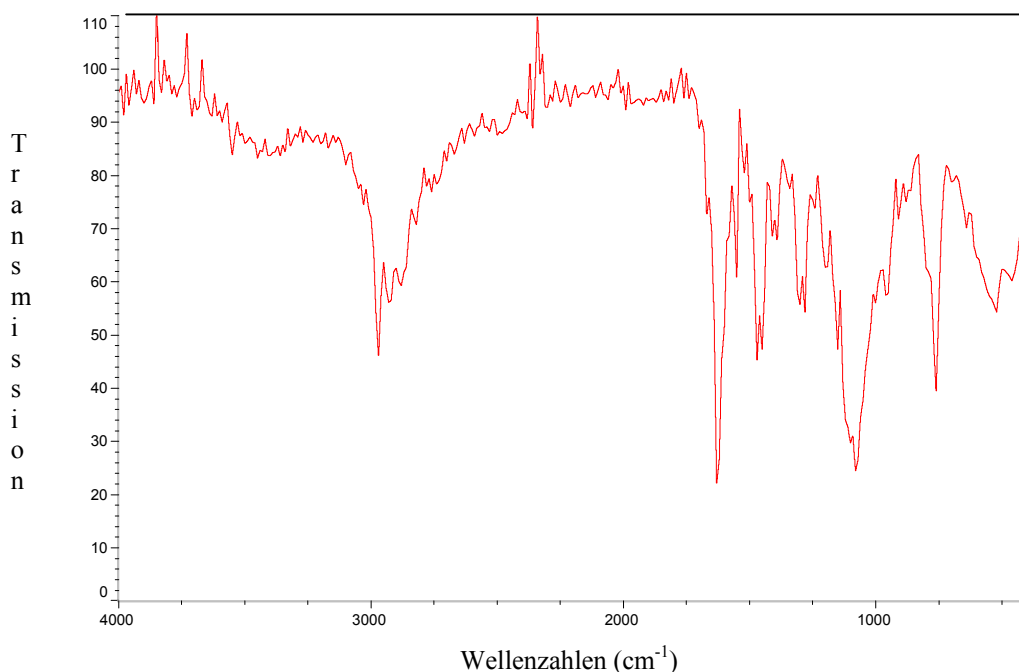
**Abb. 5.16.** Die  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale von **6a** und **6d**

Charakteristisch in den IR-Spektren der Komplexe **6a** (Abb.5.17) und **6d** sind vor allem die Banden der C=N- und C-O-Schwingungen (Tab. 5.14). Durch die Ausbildung der O-Sn-Bindung in den Komplexen werden die Banden für die C-O-Valenzschwingungen um  $111\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien verschoben. Im Vergleich zur C=N-Schwingung der

**Tab. 5.14.** IR-Daten der Zinn(II)-Komplexe **6a** und **6d**

Ver- Bindung	Bande $\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )					
	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{C-H})(\text{Ar.})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{Si-O-C})$	$\nu(\text{C-H})(\text{Ar.})$
6a	2975	1635	1549	1394 (1283)	1153 1085	764
	2932		1474			
	2895		1456			
6d	2975	1635	1542	1394 (1283)	1153 1085	764
	2938		1444			
	2882					

Liganden sind die entsprechenden Schwingungen der Komplexe unverändert. Dieses Phänomen indiziert eine schwache koordinative Bindung des Azomethin-N-Atoms zum Sn, somit ist die Verringerung der C=N-Bindungsstärke zu klein, um die Absorption der C=N- Valenzschwingung zu beeinflussen.



**Abb. 5.17.** IR-Spektrum von **6a**

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (Tab. 5.15) weisen im Vergleich mit denen des freien Liganden verschiedene Veränderungen auf. Das C-2 Signal verschiebt sich zum tiefen Feld. Das Zinnatom vermindert die Elektronendichte der C-O-Bindung, und vergrößert somit den  $-i$ -Effekt des Sauerstoffatoms. Die Signale der aromatische Kohlenstoffatome erscheinen bei

**Tab. 5.15.** Die  $^{13}\text{C}$ -NMR chemischen Verschiebungen der Komplexe **6a,d**

Signale $\delta_{\text{Komplex und (Liganden) (ppm)}$					
C-i	<b>6a</b>	<b>6d</b>	C-i	<b>6a</b>	<b>6d</b>
C-1	<b>122,45</b> (118,89)	<b>122,31</b> (119,19)	C-8	<b>61,92</b> (62,01)	<b>60,09</b> (60,16)
C-2	<b>164,17</b> (161,51)	<b>165,66</b> (161,59)	C-9	<b>24,05</b> (24,46)	<b>49,15</b> (50,04)
C-3	<b>116,21</b> (117,03)	<b>115,60</b> (116,83)	C-10	<b>8,02</b> (8,01)	<b>52,08</b> (52,60)
C-4	<b>134,24</b> (132,06)	<b>133,93</b> (132,29)	C-11	<b>58,33</b> (58,42)	<b>23,10</b> (23,47)
C-5	<b>120,58</b> (118,40)	<b>121,10</b> (118,63)	C-12	<b>18,35</b> (18,36)	<b>7,73</b> (7,02)
C-6	<b>133,67</b> (131,21)	<b>133,32</b> (131,55)	C-13	-	<b>50,23</b> (50,38)
C-7	<b>164,90</b> (164,89)	<b>165,53</b> (166,22)			

tieferem Feld als die der freien Liganden. Das Signal des C-7-Atoms (Abb. 5.18) liegt nur unwesentlich verschoben im Vergleich zum Edukt. Dies steht im Einklang mit den Daten

der IR-Messungen, dass es nur geringe Wechselwirkung vom Stickstoffatom zum Zinnatom gibt.

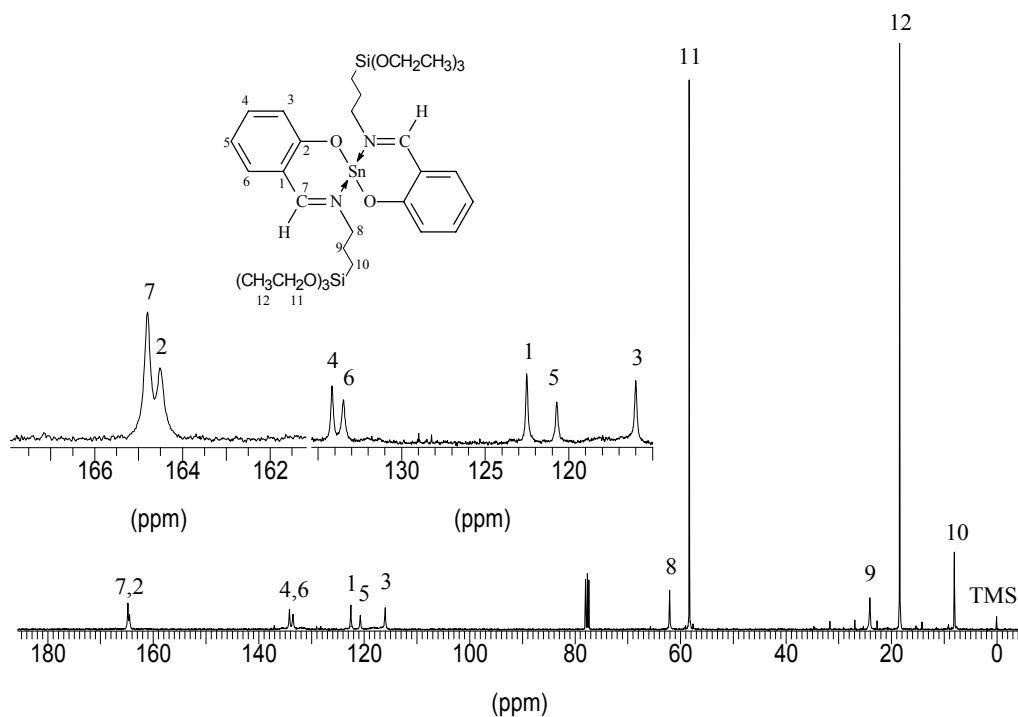


Abb. 5.18. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **6a**

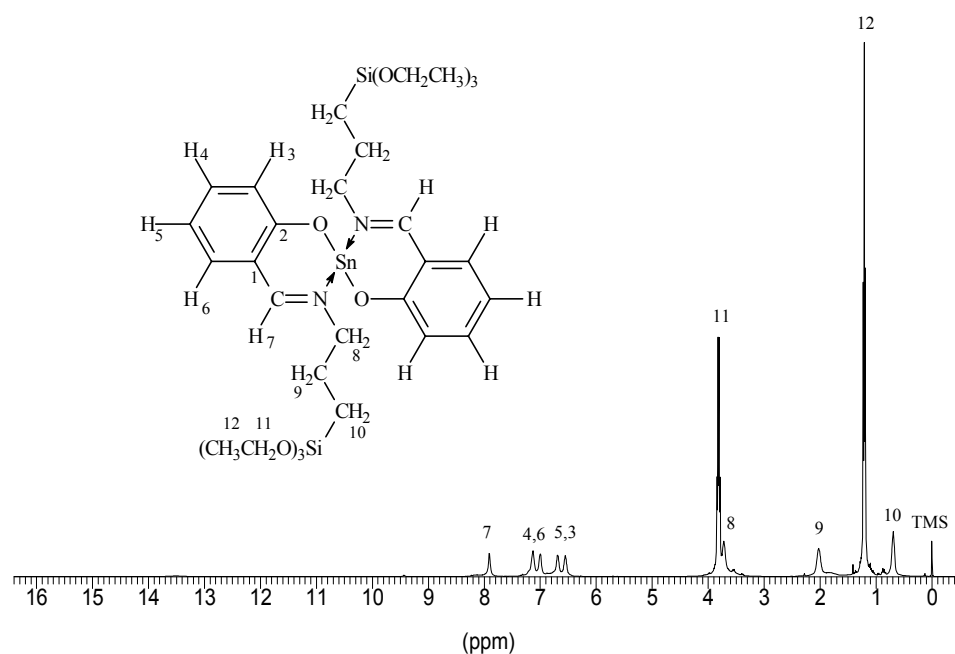


Abb. 5.19. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **6a**

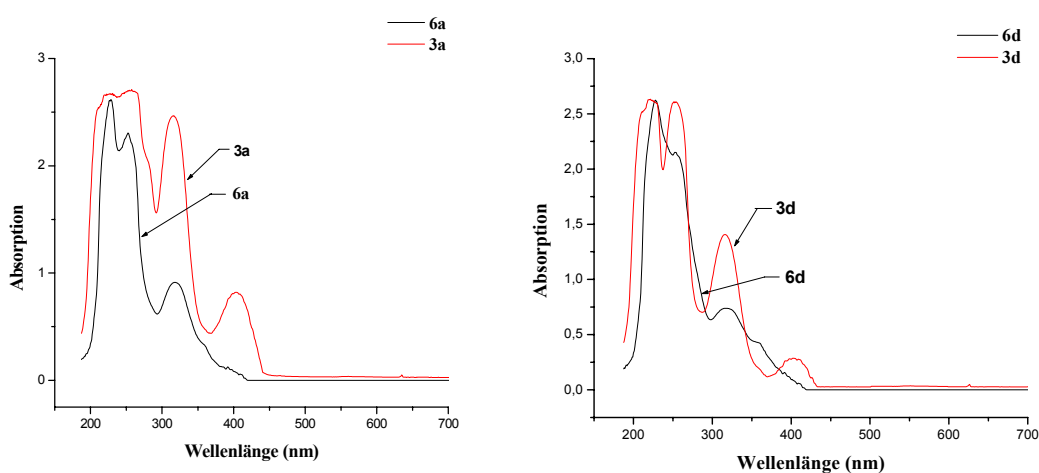
In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe **6a** (Abb. 5.19) und **6d** beobachtet man keine H-Signale der OH-Gruppe (zwischen 13 und 14 ppm), somit ist die Bindung zwischen Zinnatom und Sauerstoffatom erklärbar. Die Bildung der Komplexe **6a** und **6d** ändert



wenig an den  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen der aromatischen Wasserstoffatome (Tab. 5.16), welche geringfügig hochfeldverschoben beobachtet werden können.

**Tab. 5.16.** Die  $^1\text{H}$ -NMR chemischen Verschiebungen der Komplexe **6a,d**

Signal $\delta_{\text{Komplex und (Liganden) (ppm)}$					
H-i	<b>5a</b>	<b>5d</b>	H-i	<b>6a</b>	<b>6d</b>
H-2	- (13,55)	- (13,62)	H-8	<b>3,72</b> (3.56)	<b>3,74</b> (3,58)
H-3	<b>6,69</b> (6,93)	<b>6,71</b> (6,90 )	H-10	<b>2,02</b> (1,82)	<b>3,00</b> (2,.83)
H-4	<b>7,13</b> (7,24)	<b>7,19</b> (7,22 )	H-11	<b>0,69</b> (0.69)	<b>2,62</b> (2,56)
H-5	<b>6,55</b> (6,83)	<b>6,49</b> (6,80)	H-12	<b>3,81</b> (3.82)	<b>1,57</b> (1,55)
H-6	<b>6,99</b> (7,20)	<b>7,02</b> (7,17 )	H-13	<b>1,23</b> (1.22)	<b>0,58</b> (0,60)
H-7	<b>7,91</b> (8,29)	<b>7,99</b> (8,25)	H-14	-	<b>3,51</b> (3.50)



**Abb. 5.20.** UV/VIS-Spektren der Komplexe **6a** und **6d** im Vergleich zu den Liganden

Aus den UV/VIS-Spektren (Abb. 5.20, Tab. 5.17) sieht man, dass die der Bande der Liganden bei 400 nm stark verschiebt, während die anderen Banden unverändert bleiben. Es ist wahrscheinlich, dass die Bildung der koordinativen Bindung zwischen Stickstoffatom und Zinkatom des Komplexes den  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang verschoben wird.

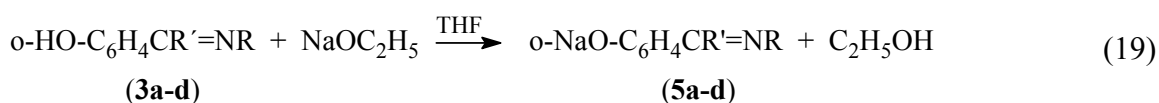
**Tab. 5.17.** UV/VIS Banden von **6a** und **6d** (die Zahlen in Klammern gehören zu den entsprechenden Liganden )

Verbindung	Bande $\lambda$ (nm)		
	a ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	b ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )	c ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ )
<b>6a</b>	<b>319,1</b> (314,1)	<b>253,4</b> (250,8)	<b>221,4</b> (220.9)
<b>6d</b>	<b>319,9</b> (315,4)	<b>251,7</b> (252.0)	<b>221,4</b> (220.9)

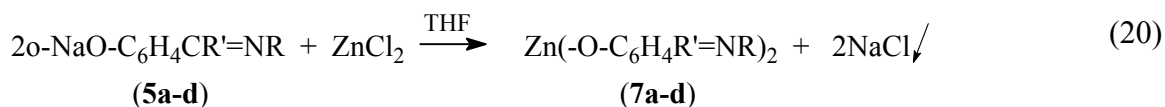
## 5.3. Synthese der Übergangsmetallkomplexe

### 5.3.1. Die Zink(II)-Komplexe

Die Synthese der Zink (II)-Komplexe von 2-Hydroxybenzyliden-3-propyl-triethoxysilan (**3a**), 2-Hydroxyacetophenyliden-3-propyl-triethoxysilan (**3b**), 2-Hydroxypropio-phenyliden-3-propyl-triethoxysilan (**3c**), 2-Hydroxybenzyliden-2-aminoethyl-3-propyl-triethoxysilan (**3d**) erfolgte unter Feuchtigkeitsausschluss, um die Hydrolyse der Alkoxygruppen der Liganden zu verhindern. Im ersten Schritt der Synthese wurden die Natriumsalze der Liganden durch Umsetzung der Liganden mit Natriumethylat (Gl.19) hergestellt, Abb. 5.21, Tab 5.18.

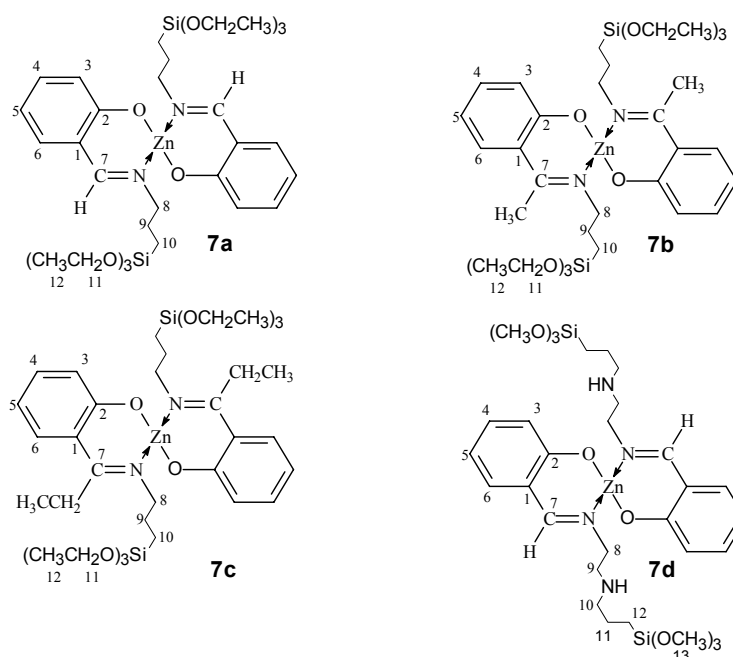


Dann wurden die Natriumsalze der Liganden jeweils mit Zinkchlorid in THF umgesetzt und mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht. Der Komplex lag in Lösung vor. Als Feststoff scheidet sich Natriumchlorid ab (Gl. 20). Die Stöchiometrie der Umsetzung von Ligand : Zn = 2 : 1 wurde durch Wägen des ausgefallenen Natriumchlorids ermittelt.



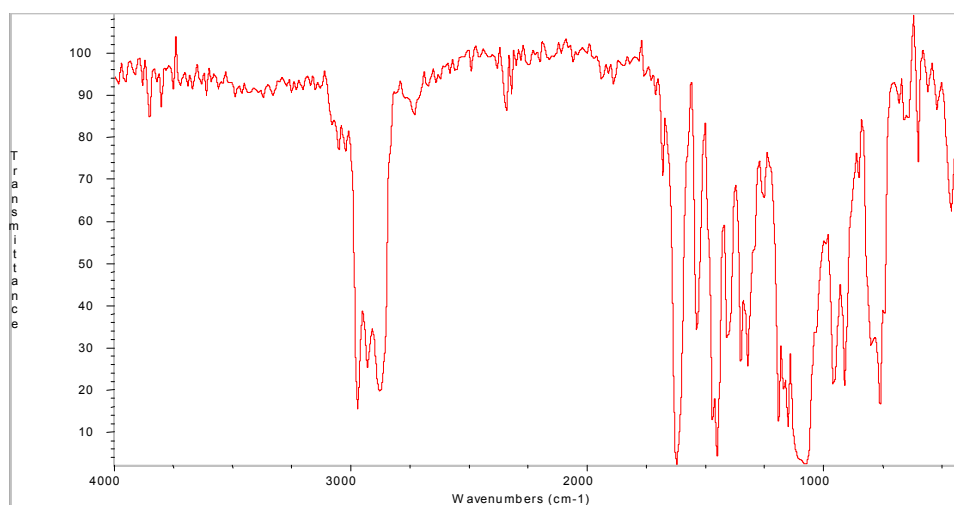
**Tab. 5.18** Die Zuordnung der R- und R'-Gruppe von Gl. 20

Verbindung	R	R'
<b>7a</b>	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	H
<b>7b</b>	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>7c</b>	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>7d</b>	(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H



**Abb. 5.21.** Synthetisierte Zn(II)-Komplexe (**7a-d**)

Zur Charakterisierung wurden  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- sowie IR- und UV/VIS-Spektren aufgenommen. Charakteristisch im IR-Spektrum sind vor allem die Banden der C=N- und C-O- Schwingungen (Tab. 5.19, Abb. 5.22). Durch die Ausbildung der O-Zn-Bindung in den Komplexen wird die Bande für die C-O-Valenzschwingung zu höheren Energien verschoben. Im Vergleich zur Bande der C=N-Schwingung der Liganden sind die entsprechenden Banden für die Schwingungen der Komplexe zu kleineren Energien verschoben. Dieses Phänomen indiziert eine Verringerung der C=N-Bindungsstärke aufgrund der koordinativen Bindung des Azomethin-N-Atoms zum Zn.<sup>100)</sup>



**Abb. 5.22.** IR-Spektrum vom Komplex **7a**

**Tab. 5.19.** IR-Daten der Zink(II)-Komplexe

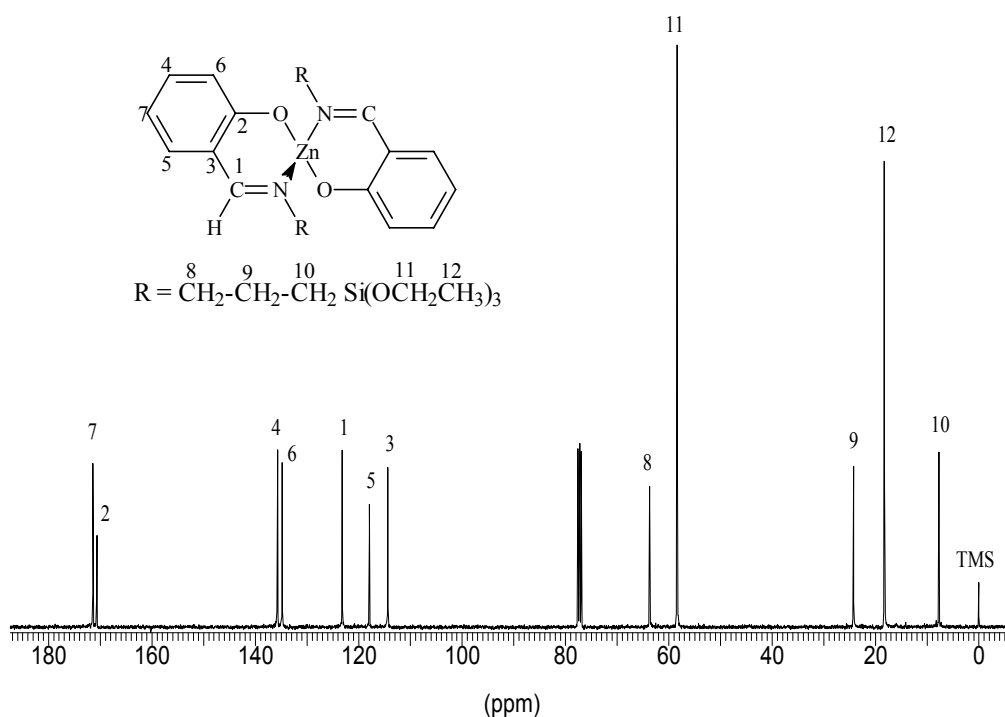
Ver-Bindung	Bande $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )					
	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{C-H})$ (Ar.)	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{Si-O-C})$	$\nu(\text{C-H})$ (Ar.)
<b>7a</b>	2976 2938 2876	1610	1586 1511 1456	1351	1166 1085	764
<b>7b</b>	2975 2938 2882	1604	1542 1444	1345	1166 1073	764
<b>7c</b>	2975 2932 2876	1604	1542 1444	1345	1073 1166	758
<b>7d</b>	2975 2932 2876	1623	1530 1474 1400	1351	1153 1085	764

Die chemischen Verschiebungen der Signale in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der C-Atome der Komplexe (Tab. 5.20) verändern sich deutlich im Vergleich zu denen der Liganden.<sup>101)</sup> So liegen die Signale der Azomethinkohlenstoffatome (C-7) der Komplexe im Vergleich zu

denen der Liganden um  $\sim 6$  ppm ins tiefe Feld verschoben. Da die freien Elektronenpaare am Stickstoff für eine Koordination zum Zn verwendet werden, erniedrigt sich die Elektronendichte am C-7. Die Signale der phenolischen Kohlenstoffatome (C-2) sind auch weit ins tiefe Feld verschoben, da die Bindungen zwischen Zink- und Sauerstoffatomen stark sind und die Elektronendichten an C-2 kleiner werden (vgl. Tab. 5.20 und Abb. 5.23)

**Tab. 5.20.** Die  $^{13}\text{C}$ -NMR chemischen Verschiebungen der Komplexe **7a-d** (die Zahlen in Klammern sind die von entsprechenden Liganden)

	Signale $\delta_{\text{Komplex und (Liganden)}}$ (ppm)			
C-i	<b>7a</b>	<b>7b</b>	<b>7c</b>	<b>7d</b>
C-1	<b>123,17</b> (118,89)	<b>124,15</b> (118,13)	<b>124,48</b> (119,48)	<b>123,21</b> (119,19)
C-2	<b>170,64</b> (161,51)	<b>169,35</b> (164,45)	<b>170,23</b> (166,26)	<b>168,91</b> (161,59)
C-3	<b>114,33</b> (117,03)	<b>114,03</b> (115,52)	<b>114,19</b> (116,56)	<b>112,09</b> (116,83)
C-4	<b>135,69</b> (132,06)	<b>133,03</b> (131,56)	<b>133,08</b> (132,58)	<b>135,22</b> (132,29)
C-5	<b>117,93</b> (118,40)	<b>121,65</b> (117,96)	<b>119,71</b> (117,41)	<b>119,18</b> (118,63)
C-6	<b>134,76</b> (131,21)	<b>130,91</b> (127,22)	<b>130,70</b> (128,09)	<b>133,32</b> (131,55)
C-7	<b>171,40</b> (164,89)	<b>176,87</b> (170,88)	<b>181,03</b> (175,51)	<b>171,80</b> (166,22)
C-8	<b>63,68</b> (62,01)	<b>55,30</b> (50,31)	<b>54,50</b> (50,53)	<b>52,01</b> (60,16)
C-9	<b>24,27</b> (24,46)	<b>23,47</b> (23,07)	<b>24,09</b> (24,34)	<b>48,38</b> (50,04)
C-10	<b>7,74</b> (8,01)	<b>8,05</b> (7,26)	<b>8,03</b> (7,81)	<b>50,13</b> (52,60)
C-11	<b>58,37</b> (58,42)	<b>58,27</b> (58,45)	<b>58,30</b> (58,45)	<b>21,91</b> (23,47)
C-12	<b>18,29</b> (18,36)	<b>18,32</b> (18,94)	<b>18,33</b> (18,45)	<b>7,05</b> (7,02)
C-13	-	<b>18,16</b> (13,03)	<b>23,42</b> (20,78)	<b>50,25</b> (50,38)
C-14	-	-	<b>12,97</b> (11,96)	-

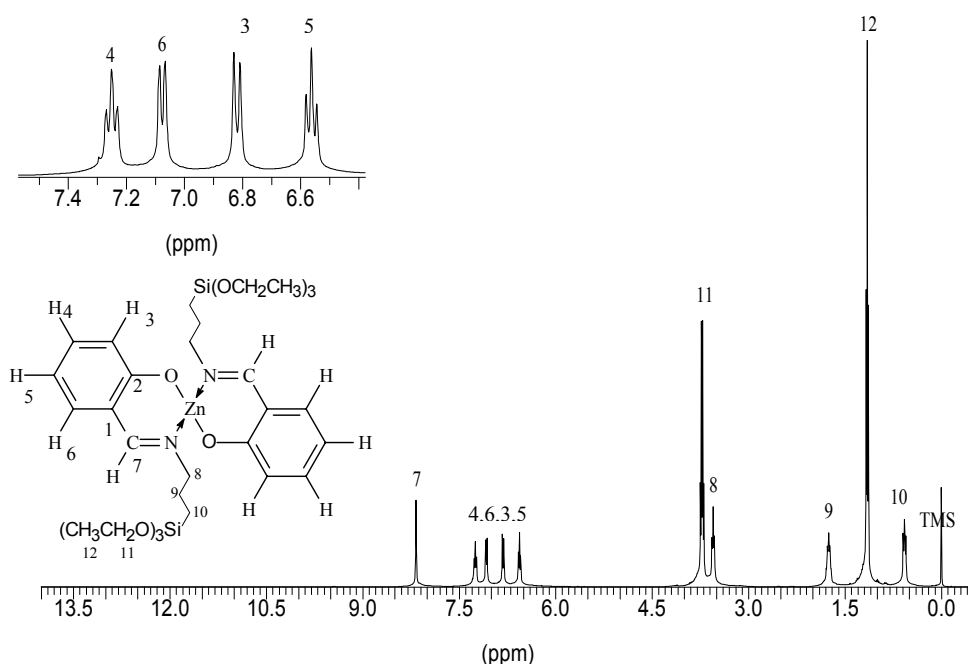


**Abb. 5.23.**  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von Komplex **7a**

Die Bildung der Zn-O Bindung erhöht den  $-i$ -, verkleinert den  $+m$ -Effekt des Sauerstoffs und damit werden die Kohlenstoffatome in  $o$ -Stellung (C-4) sowie  $p$ -Stellung (C-6) entschirmt, was eine Tieffeldverschiebung bewirkt. Ein weiterer Nachweis für die Bildung der Komplexe ist die chemische Verschiebung des Signals von C-8 (Tab.5.20), das wegen der Erniedrigung des  $+i$ -Effektes der C=N-Gruppe ins Tieffeld verschoben vorliegt.

**Tab. 5.21.** Die  $^1\text{H}$ -NMR-chemischen Verschiebungen der Komplexe **7a-d**

	Signale $\delta_{\text{Komplex und (Liganden)}}$ (ppm)			
H-i	<b>7a</b>	<b>7b</b>	<b>7c</b>	<b>7d</b>
H-2	- (13,55)	- (16,60)	- (16,77)	- (13,62)
H-3	<b>6,82</b> (6,93)	<b>6,85</b> (6,84)	<b>6,86</b> (6,88)	<b>6,66</b> (6,90)
H-4	<b>7,25</b> (7,24)	<b>7,14</b> (7,37)	<b>7,15</b> (7,40)	<b>7,05</b> (7,22)
H-5	<b>6,56</b> (6,83)	<b>6,50</b> (6,65)	<b>6,51</b> (6,68)	<b>6,35</b> (6,80)
H-6	<b>7,07</b> (7,20)	<b>7,43</b> (7,20)	<b>7,41</b> (7,21)	<b>6,98</b> (7,17)
H-7	<b>8,17</b> (8,29)	-	-	<b>8,08</b> (8,25)
H-8	<b>3,55</b> (3,56)	<b>3,50</b> (3,40)	<b>3,83</b> (3,64)	<b>3,44</b> (3,58)
H-9	<b>1,76</b> (1,82)	<b>1,63</b> (1,80)	<b>1,62</b> (1,86)	<b>2,76</b> (2,83)
H-10	<b>0,57</b> (0,69)	<b>0,42</b> (0,72)	<b>0,41</b> (0,74)	<b>2,36</b> (2,56)
H-11	<b>3,72</b> (3,82)	<b>3,70</b> (3,83)	<b>3,81</b> (3,80)	<b>1,38</b> (1,55)
H-12	<b>1,16</b> (1,22)	<b>1,15</b> (1,22)	<b>1,19</b> (1,21)	<b>0,29</b> (0,60)
H-13	-	<b>2,40</b> (2,15)	<b>2,82</b> (2,68)	<b>3,65</b> (3,50)
H-14	-	-	<b>1,21</b> (1,15)	-



**Abb. 5.24.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom Komplex **7a**

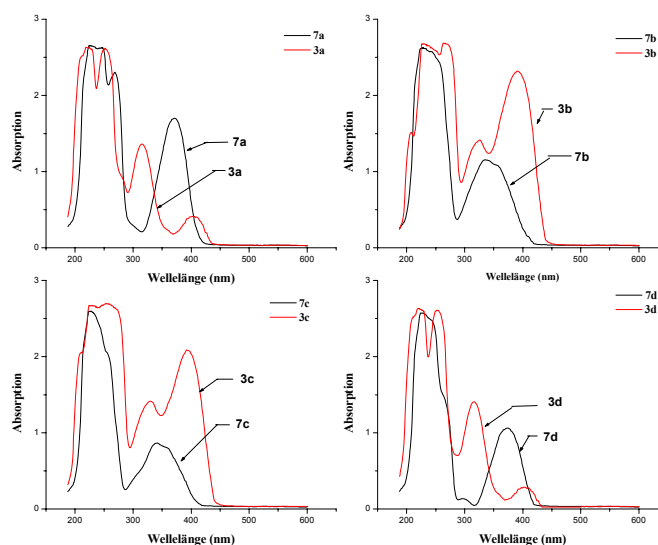
In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren verschwindet das OH-Signal der Liganden vollständig (Abb. 5.24). Die Signale der aromatischen Protonen sowie der Azomethin-Protonen (**7a** und **7d**)

bzw. der Azomethin-Methyl- und Methylengruppen (**7b** und **7c**) sind für alle Komplexe im Vergleich zu den Liganden unwesentlich ins hohe Feld verschoben (Tab. 5.21).

Die UV-aktiven Übergänge der Liganden sind in den Komplexen nur unwesentlich verschoben (Abb. 5.25). Die im Vergleich zu den freien Liganden neuen Übergänge im VIS-Bereich von 393 nm (**7a**), 335 nm (**7b**), 340 nm (**7c**) und 372 nm (**7d**) sind  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen der Liganden zuzuordnen (Tab. 5.22). Die  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge sind verschwunden aufgrund der Bildung der koordinativen Bindung zwischen Stickstoffatom und Zinkatom. Die Bande von  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen überlagern sich.

**Tab. 5.22.** UV/VIS Daten der Komplexe und (Liganden)

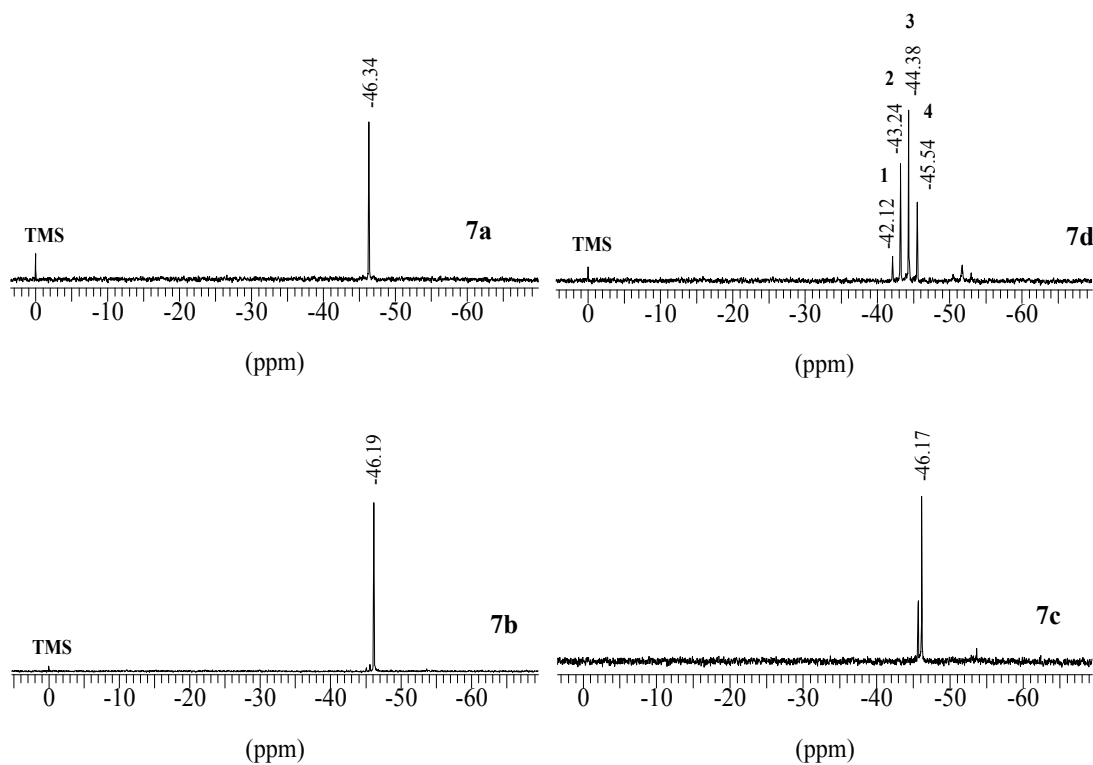
Verbindung	Bande $\lambda$ (nm)		
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \sigma^*$	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
<b>7a</b>	<b>393.1</b> (314.1)	<b>254,4</b> (250,8)	<b>225,4</b> (220.9)
<b>7b</b>	<b>335.7</b> (324.9)	<b>266,2</b> (265.1)	<b>227,8</b> (228.1)
<b>7c</b>	<b>340.5</b> (329.7)	<b>260,3</b> (254.4)	<b>225,8</b> (227.2)
<b>7d</b>	<b>372.8</b> (315,4)	<b>253,4</b> (252.0)	<b>225,7</b> (220.9)



**Abb. 5.25.** UV/VIS-Spektrum der Komplexe **5a-d** und entsprechenden Liganden

Um die Hydrolyse der Methoxygruppen (beim **7d**) bzw. Ethoxygruppen zu kontrollieren, wurden  $^{29}\text{Si}$  NMR-Spektren aufgenommen. Aus den Spektren ist zu entnehmen, dass keine Hydrolyse stattgefunden hat. Allerdings ersetzt das entstehende Ethanol bei der Bildung des Natriumsalzes des Liganden die Methoxygruppen in den Verbindungen **7a-d**. In diesem Fall fungiert Natriumethylat gleichzeitig als Katalysator für die Substitutionsreaktion. Dieses Phänomen macht sich im  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektrum (Abb. 5.26)

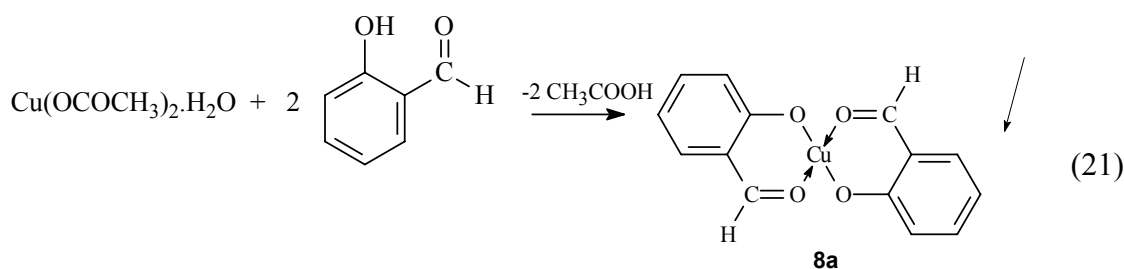
durch die Signale bei 43.24, 44.38 und 45.54 ppm bemerkbar, welche den mono-, di- bzw. trisubstituierten Produkten entsprechen.



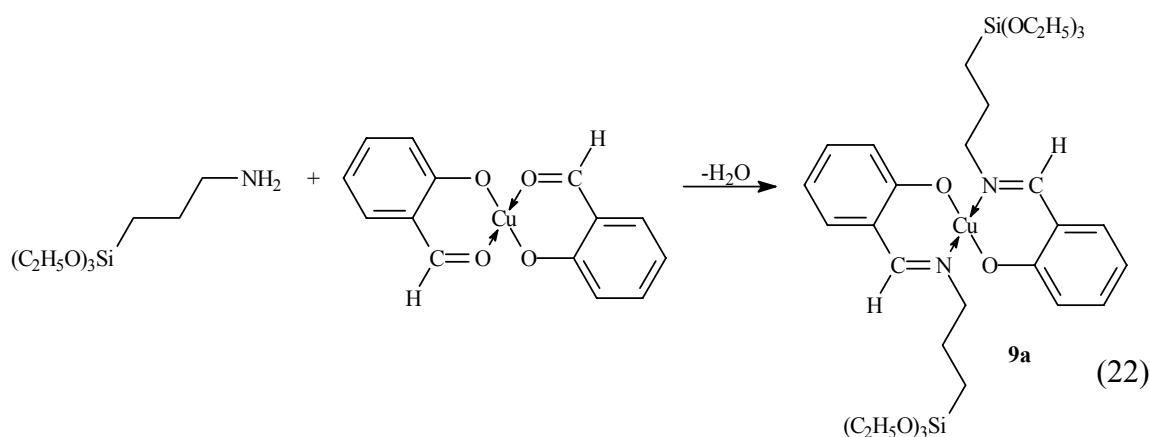
**Abb. 5.26.**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der Komplexe **7a-d**

### 5.3.2. Der Kupfer(II)-Komplex

Die Synthese des Kupfer(II)-Komplexes erfolgte durch Umsetzung von primär hergestelltem Kupfer(Salicylaldehyd)<sub>2</sub> und 3-Aminopropyltriethoxysilan in THF mit Molsieb. Das Kupfer(Salicylaldehyd)<sub>2</sub> (**8a**) erhält man durch Umsetzung von Kupfer(II)-acetat und Salicylaldehyd in 50%igem Ethanol, Gl. (21)



Dann wurde der getrocknete Feststoff des Kupfer(Salicylaldehyd)<sub>2</sub>-Komplexes mit 3-Aminopropyl-triethoxysilan umgesetzt (Gl. 22). Nach der Entfernung des THF erhält man einen grünen Feststoff vom Typ **9a**.



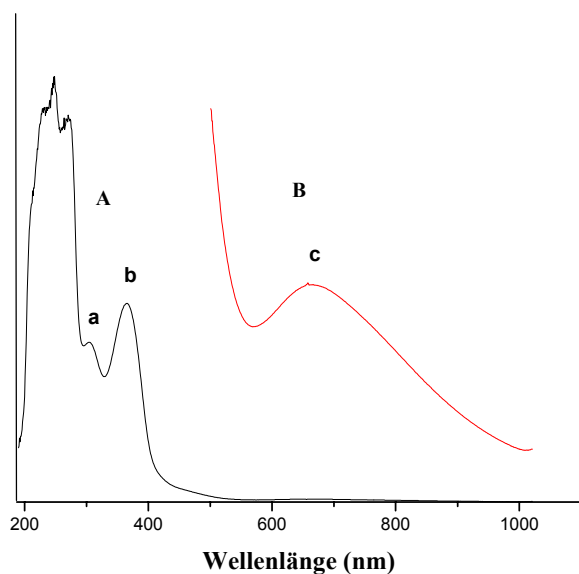
**Tab. 5.23.** Elementaranalyse der Komplexe **8a** und **9a**

Verbindung	%C		%H		%N		%Cu	
	Theo.	Exp.	Theo.	Exp.	Theo.	Exp.	Theo.	Exp.
<b>8a</b>	55,01	55,48	3,30	3,47	-	-	8,92	9,46
<b>9a</b>	53,94	53,06	7,36	7,21	3,93	3,99	20,79	21,05

Die Elementaranalysedaten (Tab. 5.23) entsprechen der Formel **8a** mit  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Cu}$  und **9a** mit  $(\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{NO}_4\text{Si})_2\text{Cu}$ . Die Aufnahme von UV/VIS-Spektren ergibt eine einzelne Kristallfeldbande bei  $15.000 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5.27 B), welche wahrscheinlich mehrere Übergänge enthält. Diese Bande ist typisch für quadratisch-planare Kupfer(II)-Komplexe mit zwei-zähligen Schiff-Base-Liganden, die das quadratisch-planare Kupfer(II)-Ion



enthält.<sup>1, 17, 102)</sup> Die Banden bei 27.300 und 32.700  $\text{cm}^{-1}$  (Abb. 5.27 A) stammen vom Liganden.

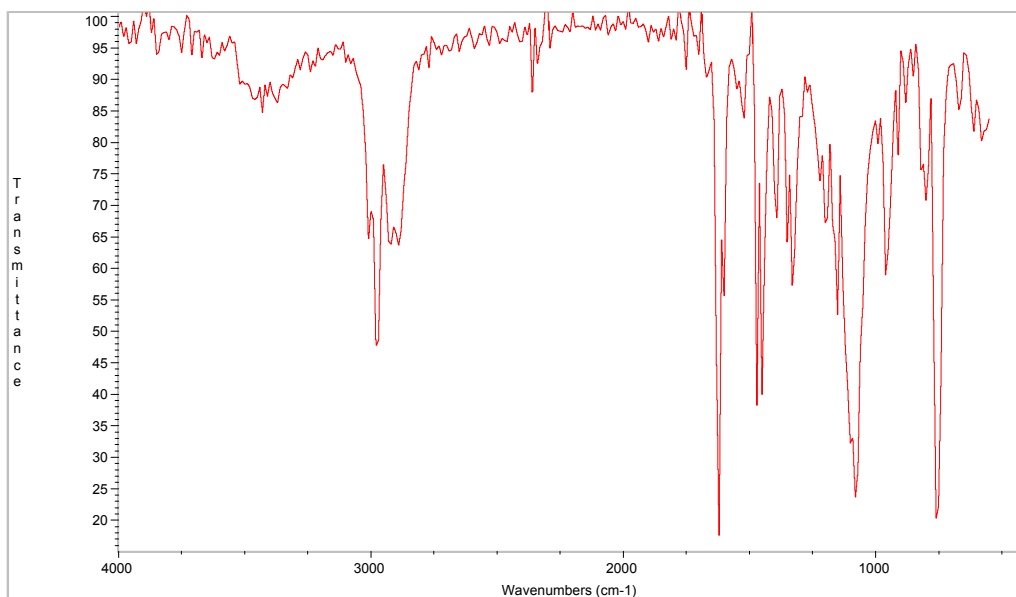


**Tab. .5.24.** UV/VIS-Daten vom Komplex **9a**

$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) und $\epsilon$ ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )		
<b>a</b> ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )	<b>b</b> ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	<b>c</b> (d-d)
32.700	27.300	15.000
( $\epsilon = 1190$ )	( $\epsilon = 1480$ )	( $\epsilon = 162,5$ )

**Abb. 5.27.** UV/VIS-Spektrum vom Komplex **9a** in Ethanol  
d = 0,1 cm.

Das IR-Spektrum von **9a** (Abb.5.28 und Tab 5.25) zeigt eine typische C=N-Bande bei 1623  $\text{cm}^{-1}$  und C-O Bande bei 1352  $\text{cm}^{-1}$ . Die C=N-Bande tritt bei niedrigerer Energie im Vergleich zur unkoordinierten C=N-Bindung des Liganden **3a** auf, da die koordinative Bindung zwischen Stickstoff- und Kupferatom die C=N-Bindungsordnung erniedrigt. Die C-O-Bande tritt bei höherer Energie im Vergleich zur entsprechenden Bande des unkoordinierten Liganden **3a** auf.



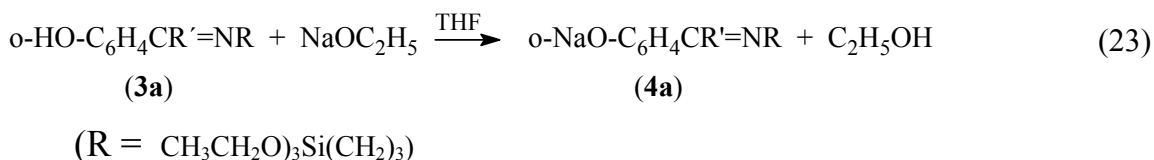
**Abb. 5.28.** IR-Spektrum vom Komplex **9a**

**Tab. 5.25.** IR-Daten vom Komplex **9a**

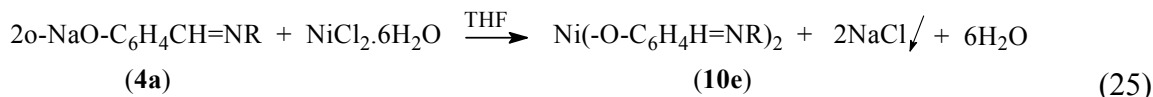
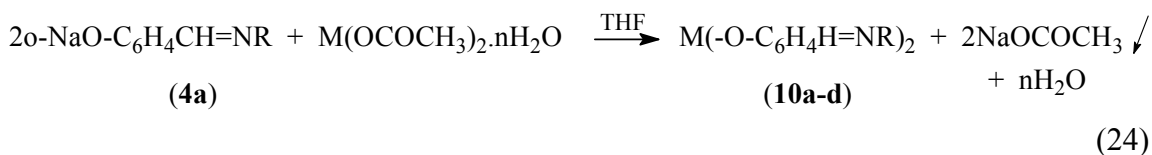
Ver-Bindung	Bande $\nu(\text{cm}^{-1})$					
	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{C-H})$ (Ar.)	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{Si-O-C})$	$\nu(\text{C-H})$ (Ar.)
<b>9a</b>	2976	1623	1595	1352	1148	764
	2938		1466			
	2885		1450			

### 5.3.3. M(II)-Komplexe ( $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) und der Einfluss von Hydratwasser

Die Synthese der Metallkomplexe von 2-Hydroxybenzyliden-3-propyl-triethoxysilan (**3a**) wurde unter Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt, um die Hydrolyse der Alkoxygruppen der Liganden zu verhindern. Im ersten Schritt der Synthese wurden die Natriumsalze des Liganden durch Umsetzung von Liganden mit Natriumethylat (Gl.23) hergestellt.



Dann wurden die Natriumsalze des Liganden jeweils mit  $\text{M}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in THF umgesetzt und mehrere Stunde unter Rückfluss gekocht. Die Komplexe aus  $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  lagen in Lösung vor und als Feststoff schieden sich Natriumacetat bzw. Natriumchlorid (Gl. 24 und Gl. 25) ab. Der Komplex aus **4a** und  $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich gleich ab und könnte nicht vom Natriumacetat getrennt werden. Die Stöchiometrie der Umsetzung wurde mittels Wägen des ausgefallenen Natriumacetat- bzw. Natriumchlorid-Menge bestimmt.



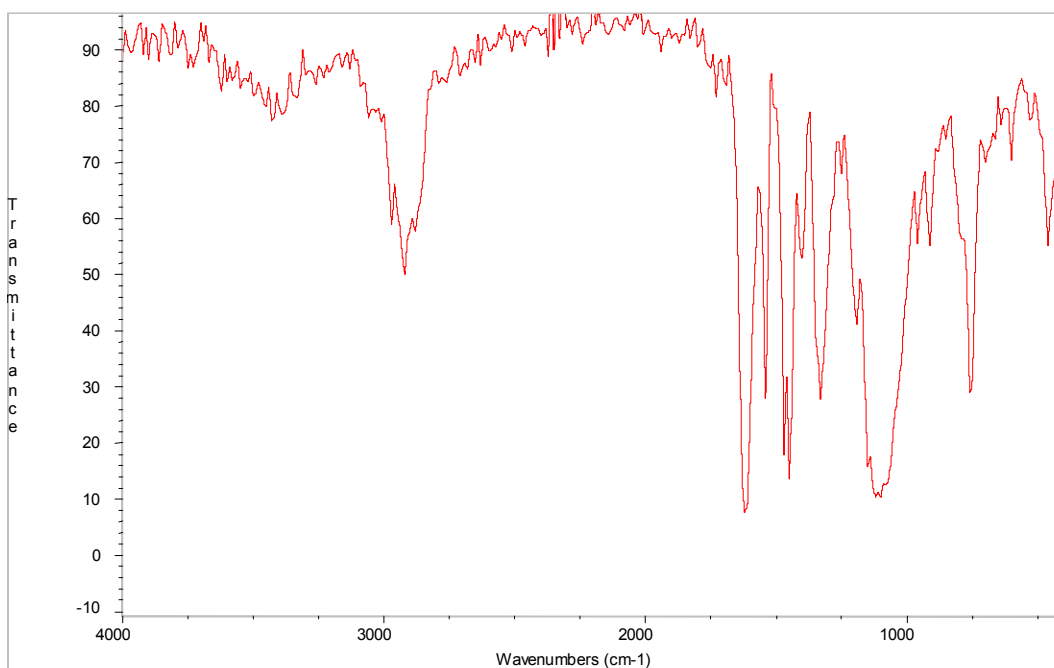
**Tab. 5.26.** Komplexe **10a-e**

Verbindung	Salze	Ligand	In Hexan/ Pentan
<b>10a</b>	$\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<b>3a</b>	braunes Pulver
<b>10b</b>	$\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<b>3a</b>	grünes Pulver
<b>10c</b>	$\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<b>3a</b>	grünes Pulver
<b>10d</b>	$\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<b>3a</b>	gelbes Pulver
<b>10e</b>	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<b>3a</b>	grünes Pulver

Nach der Abtrennung des Natriumacetates bzw. Natriumchlorids und des Lösungsmittels THF, wurde der Rückstand mit unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan bzw. Pentan extrahiert. Die hergestellten Komplexe scheiden sich als Pulver (Tab. 5.27) ab. Die Komplexe aus Nickelacetat-Tetrahydrat, Nickelchlorid-Hexahydrat waren nicht mehr löslich im organischen Lösungsmittel

**Tab. 5.27.** IR-Daten der Komplexe **10a-e** (Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf den Liganden)

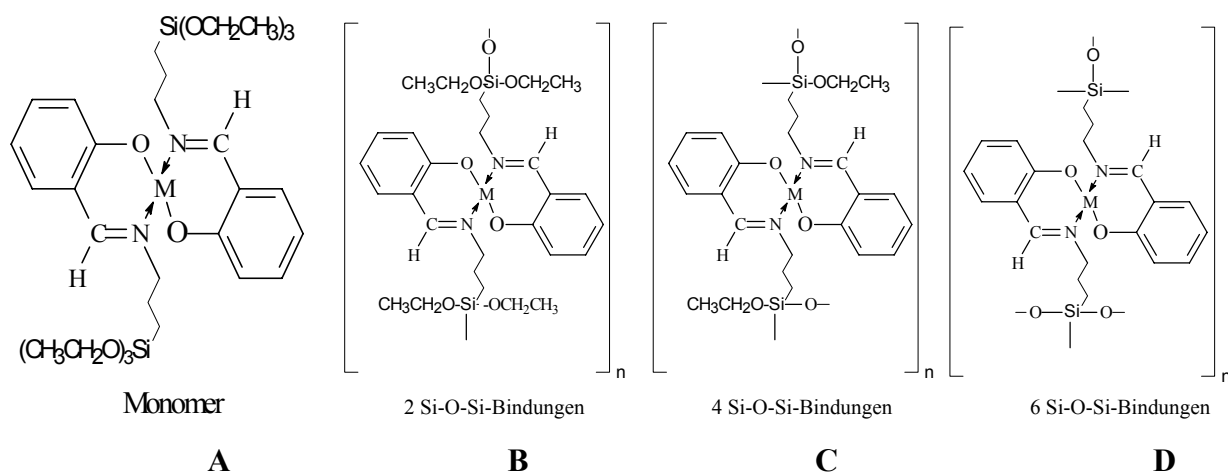
Ver- bindung	Bande $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )					
	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{C-H})$ (Ar.)	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{Si-O-C})$	$\nu(\text{C-H})$ (Ar.)
<b>10a</b>	2975 2926 2882	1623 <b>(1635)</b>	1530 1474 1456	1310 <b>(1283)</b>	1085	764
<b>10b</b>	2975 2926 2882	1623 <b>(1635)</b>	1542 1474 1456	1332 <b>(1283)</b>	1085	764
<b>10c</b>	2975 2926 2882	1623 <b>(1635)</b>	1542 1474 1456	1347 <b>(1283)</b>	1085	764
<b>10d</b>	2976 2938 2876	1620 <b>(1635)</b>	1586 1474 1456	1320 <b>(1283)</b>	1085	764
<b>10e</b>	2976 2938 2876	1623 <b>(1635)</b>	1542 1474 1456	1347 <b>(1283)</b>	1085	764



**Abb. 5.29.** IR-Spektrum von **10c** (Produkt der Umsetzung von  $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und Natriumsalz **4a**)

Die IR-Spektren der Komplexe (Tab. 5.27, Abb. 5.29) zeigen die typische Verschiebung der C=N- Bande zu niedrigerer Energie aufgrund der Bildung der koordinativen Bindung zwischen Metall und Stickstoff-Donoratom. Die koordinative Bindung erniedrigt die C=N- Bindungsordnung. Eine kovalente Bindung zwischen Sauerstoff-Donoratom und Metall-Ion erhöht die energetische Lage C-O-Valenzschwingungen. Kleine Unterschiede zwischen den Komplexen sind zu registrieren. Man sieht, dass Nickel die stärkste kovalente Bindung zum Sauerstoff bildet (vgl. Tab. 5.27).

Die Elementaranalysendaten (Tab.5.28) der Verbindungen **10a-e** zeigen, daß die Komplexe nicht mehr als Monomere vorliegen. Es ist wahrscheinlich, dass während der



**Abb. 5.30.** Verschiedene Möglichkeiten der Polykondensation mit resultierender unterschiedlicher Zahl an Si-O-Si Verknüpfungen

**Tab. 5.28.** Elementaranalyse der Produkte **10a-d**

Verbindung	MW	Berechnet				Gefunden			
		%C	%H	%N	%Metall	%C	%H	%N	%Metall
<b>10a (A)</b>	703,884	54,60	7,45	3,98	7,80	<b>48,68</b>	<b>5,06</b>	<b>5,21</b>	<b>10,02</b>
<b>10a (B)</b>	629,761	53,40	6,72	4,45	8,72				
<b>10a (C)</b>	555,638	51,88	5,81	5,04	9,89				
<b>10a (D)</b>	481,515	49,89	4,61	5,82	11,41				
<b>10b (A)</b>	707,879	54,30	7,40	3,96	8,33	<b>47,86</b>	<b>5,63</b>	<b>4,36</b>	<b>9,22</b>
<b>10b (B)</b>	633,756	53,07	6,68	4,42	9,30				
<b>10b (C)</b>	559,633	51,51	5,76	5,01	10,53				
<b>10b (D)</b>	485,510	49,48	4,57	5,77	12,14				
<b>10c (A)</b>	707,656	54,31	7,41	3,96	8,30	<b>47,71</b>	<b>4,88</b>	<b>4,75</b>	<b>9,76</b>
<b>10c (B)</b>	633,533	53,08	6,68	4,42	9,27				
<b>10c (C)</b>	559,410	51,53	5,77	5,01	10,49				
<b>10c (D)</b>	485,287	49,50	4,57	5,77	12,10				
<b>10d (A)</b>	714,316	53,81	7,34	3,92	9,15	<b>48,66</b>	<b>5,17</b>	<b>5,04</b>	<b>11,35</b>
<b>10d (B)</b>	640,193	52,53	6,61	4,38	10,21				
<b>10d (C)</b>	566,070	50,92	5,70	4,95	11,55				
<b>10d (D)</b>	491,947	48,83	4,51	5,69	13,29				
<b>10e (A)</b>	707,656	54,31	7,41	3,96	8,30	<b>49,04</b>	<b>5,24</b>	<b>5,07</b>	<b>10,52</b>
<b>10e (B)</b>	633,533	53,08	6,68	4,42	9,27				
<b>10e (C)</b>	559,410	51,53	5,77	5,01	10,49				
<b>10e (D)</b>	485,287	49,50	4,57	5,77	12,10				

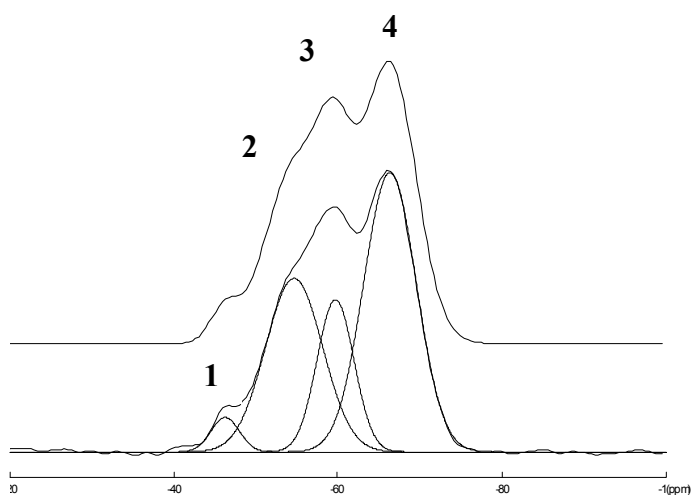
Synthese der Sol-Gel-Prozess stattgefunden hat und somit Polymere erhalten wurden. In diesem Fall attackiert das im Edukt gebundene Wassermolekül die Ethoxygruppe der Komplexe. Es tritt Hydrolyse- und Kondensationsreaktion gleichzeitig mit der Bildung der Komplexe auf.

Im Metallsalz fungieren Wassermoleküle als Liganden. Bei der Komplexbildung ersetzen die Azomethinliganden Wassermoleküle in der Koordinationssphäre, somit liegen sie in der Lösung als freie Moleküle vor. Diese freien Wassermoleküle können die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion bewirken. Es kommt zur Bildung des Polykondensationsprodukts

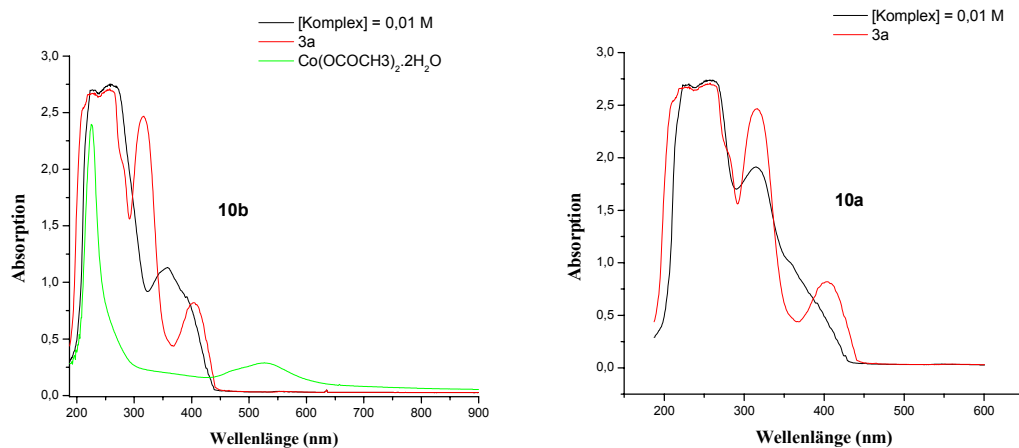
Aus den Elementaranalysedaten (Tab. 5.28) sieht man, dass die Produkte wahrscheinlich eine Mischung verschiedener Spezies (**B**, **C**, **D**) darstellen. Festkörper-NMR-Spektren des Zink(II)-Komplexes **10d** (Abb.5.31) zeigen die unterschiedlichen Sol-Gel-Produkte. Die Simulation zeigt nur einen geringen Anteil des Produktes als  $T^1$  (3,13 %), das eine  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  -Verknüpfung enthält. Es gibt noch eine signifikante Menge von unvollständig kondensierten Produkten [ $T^2(\text{OH})$  und  $T^2(\text{OR})$ ]. Das dominante Produkt ist ein vollständig kondensiertes Produkt,  $T^3$ , das drei  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  -Verknüpfungen pro Si-Atom enthält (vgl. Tab. 5.29).

**Tab. 5.29.**  $^{29}\text{Si}$ -NMR chemische Verschiebungen der Sol-Gel-Produkte von **10d**

Signal Nr.	Spezies	$^{29}\delta \text{ Si (ppm)}$	Anteil (%)
<b>1</b>	$T^1$	46,3	3,13
<b>2</b>	$T^2(\text{OH})$	54,7	31,74
<b>3</b>	$T^2(\text{OR})$	59,7	18,02
<b>4</b>	$T^3$	66,8	47,11



**Abb. 5.31.** Festkörper NMR-Spektren vom Produkt **10d** mit Simulation nach SINDORF<sup>(103)</sup>



**Abb. 5.32.** UV/VIS-Spektru der Komplexe **10a** und **10b**

UV/VIS-Spektren von **10a** und **10b** (Abb. 5.32, Tab. 5.30) zeigen das Verschwinden der  $n \rightarrow \pi^*$  Bande aufgrund koordinative Bindung zwischen Ligand und Metall. Das Verschwinden der *multiplen* Bande bei 527 nm von  $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  beweist, dass sowohl Wassermoleküle als auch Acetat-Ionen nicht mehr in der Koordinationssphäre vorhanden sind.

**Tab. .5.30.** UV/VIS-Daten der Lösungen von **10a** und **10b** und (Liganden)

Verbindung	Bande $\lambda(\text{nm})$			
<b>10a</b>	-	314,99	258,30	226,68
<b>10b</b>	-	358,12	256,20	225,12
<b>3a</b>	402,7	314,1	250,8	220,9
<b><math>\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}</math></b>	527;632	476,96	225,85	

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Azomethinverbindungen aus 3-Aminopropyl-triethoxysilan (APTES) bzw. 3-(2-Aminoethylamino)-propyl-trimethoxysilan (AEPTMS) und den Carbonylverbindungen Salicylaldehyd bzw. 2-Hydroxyacetophenon und 2-Hydroxypropiophenon über eine Kondensationsreaktion synthetisiert. Diese Azomethinverbindungen enthalten am Benzolring die koordinationsaktiven C=N- und OH-Gruppen. Die Entfernung des bei der Kondensationsreaktion entstehenden Wassers erfolgte durch azeotrope Destillation, indem das Wasser durch azeotrope Mischung mit dem Toluol entzogen wurden.

Die beiden Donatoratome, das Stickstoffatom in der C=N-Gruppe und Sauerstoffatom in der OH-Gruppe funktionalisieren diese Verbindungen zu einem zweizähnigen (aus APTES) bzw. dreizähnigen (aus AEPTMS) Chelat-Liganden gegenüber Metallionen oder auch Boratomen. Zur Synthese der Borverbindungen wurden die Kondensationsprodukte von APTES mit 2-Hydroxypropiophenon bzw. 2-Hydroxyacetophenon genutzt. Mit Borsäuretrimethylester bilden diese Liganden Komplexe mit vierfach koordiniertem Boratom. Die Integration der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt, dass ein Azomethin-Ligand zusammen mit zwei Methoxygruppen am Boratom koordiniert ist.

Komplexe mit vierfach koordiniertem Zinn(II) wurden aus Zinn(II)-chlorid und Schiff-Basen, die aus 3-Aminopropyl-triethoxysilan (APTES) bzw. 3-(2-Aminoethylamino)-propyl-trimethoxysilan (AEPTMS) und Salicylaldehyd gewonnen worden waren, synthetisiert. Diese Liganden wurden zuvor in die Natriumsalze umgewandelt, die aus der Umsetzung der bei den Kondensationsreaktionen anfallenden H-Verbindungen mit Natriummethylat in THF erhalten werden konnten. Bei der Komplexsynthese scheidet sich Natriumchlorid ab. Seine Menge liefert Aussagen zur Stöchiometrie der Reaktion. In diesen Komplexen koordinieren zwei Azomethin-Liganden am Zinnatom. Erstaunlicherweise ist auch der aus AEPTMS hergestellte Ligand gegenüber dem Sn(II)-Zentralatom nur zweizähnig.

Die Komplexe des Zink(II)-Ions können als ein Modellfall für neutrale Übergangsmetallkomplexe mit den Azomethin-Liganden aufgefasst werden. Das Zinkchlorid reagiert mit allen vier eingesetzten Liganden (APTES plus Salicylaldehyd, 2-Hydroxyacetophenon, 2-Hydroxypropiophenon, AEPTMS plus Salicylaldehyd) zum vierfach koordinierten Zink(II)-Komplex. Die Liganden wurden zuvor, wie bei der Herstellung der Zinn(II)-

Komplexe, in die Natriumsalze umgewandelt. Die Koordination zwischen dem Zn(II) und dem Stickstoff- bzw. dem Sauerstoffatom kann durch die Verschiebung der Wasserstoff- und der Kohlenstoff-Signale in den NMR-Spektren nachgewiesen werden. Die Verschiebungen der C=N- und C-O-Banden in den IR-Spektren beweisen auch die koordinative Bindung mit dem Zink-Ion über das Sauerstoffatom und das Stickstoffatom. In den UV/VIS-Spektren der Komplexe sind die im freien Liganden möglichen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge infolge Einbeziehung der freien Elektronenpaare in die koordinative Bindung zum Metall stark verschoben bzw. nicht mehr zu beobachten.

Im Falle des Kupfer(II)-Komplexes mit dem Azomethin-Liganden aus APTS und Salicylaldehyd lässt sich ein alternativer Syntheseweg realisieren: Zunächst wird der Cu(Salicylaldehyd)<sub>2</sub>-Komplex hergestellt und dieser anschließend mit 3-Aminopropyltriethoxysilan umgesetzt. Das heißt, die Ligandpräparation wird in situ durchgeführt (Templat-Reaktion). Das entstehende Wasser lässt sich durch zugegebenes Molekularsieb 3A binden. Elementaranalyse sowie IR- und UV/VIS-Spektren beweisen die Bildung des Komplexes. In dieser Verbindung koordinieren zwei Azomethin-Liganden das Kupferatom unter Bildung eines vierfach koordinierten Kupfer(II)-Komplexes.

Die Hydratsalze Zinkacetat-Dihydrat, Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat, Kobalt(II)-acetat-Tetrahydrat, Mangan(II)-acetat-Tetrahydrat und das Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat bilden ebenfalls Komplexe mit dem Liganden aus 3-Aminopropyl-triethoxysilan und Salicylaldehyd. Die Schiff-Base wurde auch in diesen Fällen zunächst in das Natriumsalz umgewandelt und anschließend mit den Salzhydratlösungen in THF umgesetzt. Die Stöchiometrie der Reaktionen ist an der Menge der sich abscheidenden Natriumsalze (Natriumacetat bzw. Natriumchlorid) verfolgbar. Das ursprüngliche Hydratwasser in der Komplexlösung attackiert die Ethoxygruppen des Liganden und führt zur Bildung der Si-O-Si Bindung durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Eine Festkörper-NMR-Untersuchung am Zink(II)-Komplex aus Zink(II)-acetat-Dihydrat zeigt die Bildung verschiedener Si-O-Si Kondensationsprodukte ( $T^1$ ,  $T^2$ ,  $T^3$ ). Die Elementaranalyse der Festprodukte indiziert an den C-, H-, N- und Metallgehalten, dass (Silicium + Sauerstoff)-Gruppierungen  $T^2$  und  $T^3$  vorliegen.

Das Amin APTES und das Diamin AEPTMS verhalten sich als ein- bzw. zweizähniger Amin-Ligand gegenüber Übergangsmetallionen  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ . Zur näheren Charakterisierung des Komplexbildungsprozesses wurden die Wechselwirkungen von Übergangsmetallacetat bzw. Übergangsmetallchlorid mit APTES bzw. AEPTMS in ethanolischer Lösung durch UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Die UV/VIS-Spektren



zeigen eine Variation der d-d-Absorptionsbanden, die vom Metallion und Amin/Metallion-Konzentrationsverhältnis abhängig ist. Sie ähneln den Spezies in  $M(\text{NH}_3)_m(\text{Anion})_n(\text{Solv})$ . Die UV/VIS-Spektren von den Mischungen aus Kupfer(II)-acetat-Monohydrat und APTES machen deutlich, dass zunächst das Wassermolekül durch das APTES-Molekül in der Koordinationssphäre ersetzt wird (Bildung des dimeren Komplexes  $\text{Cu}_2(\text{OCOCH}_3)_4(\text{APTES})_2$ ). Die UV/VIS-Spektren der Komplexe aus APTES und ethanolischer Lösung von  $\text{CuCl}_2$  zeigen bei Amin/Metallion-Konzentrationsverhältnissen  $\geq 4$  die Bildung des  $[\text{Cu}(\text{APTES})_4\text{Cl}_2]$ -Komplexes. Generell wird die d-d-Absorptionsbande mit steigendem Amingehalt der Mischung hypsochrom verschoben.

In den Mischungen aus Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat und APTES bildet sich der sechsfach koordinierte Nickel(II)-Komplex  $[\text{Ni}(\text{APTES})_4(\text{OCOCH}_3)_2]$ , das heißt, der Ligand Wasser aus dem Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat wird wiederum durch das APTES Molekül ersetzt. Spektren der Mischungen aus Nickel(II)-chlorid und APTES enthalten eine d-d-Absorptionsbande ( $\lambda_{\text{max}} \approx 630 \text{ nm}$ ), das heißt, sie ähneln dem des  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Die Spektren der Mischungen  $\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{AEPTMS}$  ähneln denen von  $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ -Spezies ( $\lambda_{\text{max}} \approx 580 \text{ nm}$ ).

Die Spektren der Mischungen von Kobalt(II)-acetat-Tetrahydrat plus APTES zeigen eine typische breite d-d-Bande [ $\lambda_{\text{max}} \approx 555 \text{ nm}$  mit kürzerwelliger Schulter (525 nm)] im sichtbaren Bereich. Dies indiziert eine Hexakoordination des  $\text{Co}(\text{II})$ .

## 6.2. Ausblick

Die synthetisierten Komplexe eröffnen Möglichkeiten für die Fixierung von Metallen in einem anorganischen Si-O-Si-Netzwerk. Die Struktur der anvisierten polymeren Komplexe ist durch das Liganddesign steuerbar.

Für die Untersuchungen des Sol-Gel-Prozesses solcher Komplexe bieten sich besonders die Zink(II)-Komplexe an, weil sie wegen der  $d^{10}$ -Konfiguration des Zentralatoms diamagnetisch sind und deshalb den Einsatz der Festkörper-NMR-Spektroskopie gestatten. Die Sol-Gel-Produkte der Co-, Mn-, Ni-Azomethinkomplexe könnten als Katalysatoren z.B. für Sauerstoffübertragungsreaktionen interessant sein. Vor dem Hintergrund dieser Zielstellung sollten auch Komplexe mit weiteren Übergangsmetallionen wie  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $\text{V}(\text{II})$  bzw. von 4d- und 5 d-Metallionen synthetisiert werden

## **7. Experimentelles**

### **7.1. Synthese der Azomethine**

#### **7.1.1. Die Herstellung der azomethinfunktionalisierten Alkyltriethoxysilane**

Mit 3-Aminopropyl-triethoxysilan wurden für die Azomethinsynthese folgende Verbindungen umgesetzt: Salicylaldehyd, 2-Hydroxyacetophenon, 2-Hydroxypropio-phenon. Die Ligand-Synthese wurde unter Nutzung der Azeotrop-Destillation zum Ausschleppen des gebildeten Wassers durchgeführt.

Zunächst wurde 100 ml getrocknetes Toluol in einer Destillationsapparatur mit 500 ml-Dreihalskolben, Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter bis zum Sieden erhitzt, anschließend eine Lösung von 0,2 mol 3-Aminopropyltriethoxysilan in 20 ml getrocknetem Toluol und eine von 0,2 mol Salicylaldehyd bzw. Keton in 30 ml Toluol langsam zugetropft. Die Destillation wurde bis zum Erscheinen des klaren kondensierten Toluols durchgeführt. Die Reste des Lösungsmittels wurden im Ölpumpenvakuum (130 Pa) entfernt. Die Azomethine wurden als gelbe, viskose Flüssigkeiten isoliert.

#### **7.1.2. Die Herstellung des azomethinfunktionalisierten Alkyltriethoxysilanes von 3-(2-Aminoethylamino)-propyl-trimethoxysilan (AEPTMS) und Salicylaldehyd**

0,2 mol Salicylaldehyd wurde in einem sekurierten Schlenkgefäß in 40 ml getrocknetem Hexan gelöst. Nach Zugabe von Molekularsieb 3 A (Fa. Fluka) wurde eine Lösung von 3-(2-Aminoethylamino)-propyl-trimethoxysilan (Fa. Fluka) in 30 ml Hexan innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Dann wurde die Reaktionslösung vom Molsieb mit Hilfe einer Schlenkfritte abgetrennt. Zum Abschluss wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum (130 Pa) entfernt. Weitere Reinigungsoperationen waren nicht erforderlich. Das Azomethin wurde mit Ausbeuten von 90 bis 95 % als rotbraune, viskose Flüssigkeit isoliert. Die Synthese wurde unter Argon durchgeführt.

### **7.2. Synthese der Azomethin-Komplexe**

#### **7.2.1. Die Herstellung der Komplexe aus azomethinfunktionalisiertem Liganden und $\text{SnCl}_2$ bzw. $\text{ZnCl}_2$**

Für die Komplexsynthese wurde Natriumethylat verwendet, um zunächst die Natriumsalze der Azomethine zu erhalten. Das Natriumethylat wurde mit folgender Methode hergestellt: 0,2 mol Natrium in kleinen Stückchen wurde zu 25 ml Ethanol (absolut) in ein sekuriertes Schlenkgefäß mit Rührer zugegeben. Nach einigen Minuten war das Natrium vollständig aufgelöst. Das überschüssige Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum (130 Pa) entfernt.

Zum Natriumethylat-Pulver wurde 25 ml getrocknetes THF und 0,2 mol Azomethin gegeben und anschließend mehrere Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde wieder im Ölpumpenvakuum (130 Pa) entfernt. Das Natriumsalz des Liganden wurde als öliges Produkt isoliert.

Zu 0,4 mol Natriumsalz wurden 75 ml THF und 0,2 mol  $\text{SnCl}_2$  bzw.  $\text{ZnCl}_2$  zugegeben und eine Stunde gerührt und dann mehrere Stunden weiter unter Rückfluss gekocht. Das sich abscheidende Natriumchlorid wurde in einer sekurierten Schlenkfritte von der Reaktionslösung abgetrennt. Zum Schluss wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Die Komplexe des  $\text{Sn(II)}$  und  $\text{Zn(II)}$  wurden als ölige Produkte isoliert.

#### **7.2.2. Die Herstellung der Komplexe von azomethinfunktionalisierten Liganden und wasserhaltigen Salzen $\text{M(OCOCH}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [ $\text{M} = \text{Zn, Ni, Co, Mn}$ ] sowie $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

Zu 0,4 mol der Natriumsalze der Liganden wurden 75 ml THF und 0,2 mol  $\text{M(OCOCH}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  zugegeben und eine Stunde gerührt und dann mehrere Stunden weiter unter Rückfluss gekocht. Das abgeschiedene Natriumacetat (bzw. Natriumchlorid im Falle von  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) wurde in einer sekurierten Schlenkfritte von der Reaktionslösung abgetrennt. Zum Schluss wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Die Komplexe von Co, Ni, Mn wurden als ölige Produkte isoliert. Der Komplex aus  $\text{Zn(OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ließ sich nicht vom Natriumacetat abtrennen, weil er nicht löslich im organischen Lösungsmittel war. Die anderen Komplexe waren nach der Zugabe von Hexan bzw. Pentan fest.

#### **7.2.3. Die Herstellung der Komplexe von azomethinfunktionalisierten Liganden und $\text{B(OMe)}_3$**

In einem Schlenkgefäß wurde 0,02 mol Ligand in 75 ml THF gelöst und mit 0,01 mol  $\text{B(OMe)}_3$  umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde mehrere Stunden gerührt. Zum Schluss wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Die Komplexe wurden als gelbe ölige Produkte isoliert. Es ließ sich kein Feststoff erhalten.

#### **7.2.4. Die Herstellung des Kupfer(II)Salicylaldehyd-Komplexes**

In einem 500 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer und Tropftrichter wurden 0,01 mol  $\text{Cu(OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 200 ml 50 %igem Ethanol suspendiert und eine ethanolische Lösung aus 0,02 mol Salicylaldehyd (Fa. Fluka) zugetropft und gerührt. Nach 2 Stunden war der Ausgangsstoff vollständig umgesetzt. Der grüne Feststoff wurde filtriert und mit

Ethanol und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Komplex wurde mit einer Ausbeute von 80 % als grünes Pulver isoliert.

#### 7.2.5. Die Herstellung des Komplexes von Bis(2-Hydroxybenzyliden-N-propyl-triethoxysilan) Kupfer(II)

In einem 100 ml-Zweihalskolben wurden 0,02 mol Kupfer(II)Salicylaldehyd in 30 ml Hexan suspendiert. Nach Zugabe von Molekularsieb 3A° (Fa. Fluka) wurde eine Lösung von 3-Aminopropyltriethoxysilan (Fa. Fluka) in 20 ml Hexan langsam zugetropft und anschließend 1 Stunde gerührt. Die Reaktionslösung wurde vom Molsieb abgetrennt und filtriert. Dann wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum (130 Pa) entfernt. Der Komplex wurde mit einer Ausbeute von 81 % als grüner Feststoff isoliert.

### 7.3. Charakterisierung der Liganden und Komplexe

#### *Flüssig-NMR-Spektroskopie*

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem Spektrometer AVANCE DPX 400 (Fa. Bruker) in 10 mm Proberöhrchen durchgeführt. Als Standard wurde bei allen Messungen ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) Tetramethylsilan (TMS) verwendet.  $\text{CDCl}_3$  war Lösungsmittel und Locksubstanz.

$^{29}\text{Si}$ -NMR :	Pulsprogramm :	zgig30	
	Resonanzfrequenz :	79,49 MHz	Pulswiederholzeit : 30 s
	Zahl der Datenpunkte :	32 k	Scans : 30-150
$^{13}\text{C}$ -NMR :	Pulsprogramm :	zgpg30	
	Resonanzfrequenz :	100,13 MHz	Pulswiederholzeit : 10 s
	Zahl der Datenpunkte :	65 k	Scans : 20-100
$^1\text{H}$ -NMR :	Pulsprogramm :	zg	
	Resonanzfrequenz :	100,13 MHz	Pulswiederholzeit : 5 s
	Zahl der Datenpunkte :	32 k	Scans : 8

#### *IR-Spektroskopie*

Infrarotspektroskopische Untersuchungen wurden an einem Spektrometer SPECORD M82 Carl Zeiss Jena durchgeführt. Dazu wurden 2 mg Feststoff in eine KBr-Tablette gepresst und ein Übersichtsspektrum im Bereich von 400 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  in Transmission aufgenommen.

Die flüssigen Liganden und Komplexe wurden in THF gelöst und zwischen KBr-Scheiben gelagert. Mit der Lösungsmittel-Korrektur wurden die Spektren im Bereich 400 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  in Transmission aufgenommen.

### *UV/VIS-Spektroskopie*

Die UV/VIS-Spektren wurden an einem Spektrometer Specord 100 *Carl Zeiss Technology* aufgenommen. Liganden und Komplexe wurden im organischen Lösungsmittel gelöst und mit einer 0,1 cm bzw. 1 cm Quarzküvette gemessen. Die Spektren wurden anschließend mit dem Origin 6.0- Programm bearbeitet.

### *Metallbestimmung*

#### *Allgemeine Probevorbereitungen*

Einige hundert Milligramm des jeweiligen Metallkomplexes wurden mit einigen Tropfen Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid (30%) = 1 : 1 zersetzt mit destilliertem Wasser verdünnt und wie folgt titriert.

#### **a.** Zinkbestimmung durch Titration mit Indikator-Puffertabletten als Indikator

Die zu titrierende Zinklösung wird mit destilliertem Wasser auf etwa 100 ml verdünnt. Sollte die Lösung sehr stark sauer sein, wird mit Natronlauge annähernd neutralisiert (Indikatorpapier). Darauf werden eine Indikator-Puffertablette und nach deren Lösung 1 ml Ammoniaklösung hinzugesetzt. Dann wird alsbald mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung (0,01 mol/l) bis zum Umschlag nach grün titriert.

$$1 \text{ ml Titriplex}^{\text{®}} \text{ III-Lösung } 0,01 \text{ mol/l} = 0,657 \text{ mg Zn}$$

#### **b.** Zink Bestimmung durch Titration mit Murexid als Indikator

Die Probelösung, die nicht mehr als 20 mg Kupfer in 100 ml enthalten darf, wird mit so viel verdünnter Ammoniaklösung versetzt, bis sich das entstandene Hydroxid gerade wieder löst. Ein größerer Überschuss ist zu vermeiden, der pH-Wert 8 darf nicht überschritten werden (Indikatorpapier). Notfalls ist durch Ammoniumchloridzugabe der pH-Wert unter 8 zu senken. Nach Zugabe von 1-2 Tropfen Indikator-Lösung wird sofort mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,01 mol/l von orange gelb nach violett titriert

$$1 \text{ ml Titriplex}^{\text{®}} \text{ III-Lösung } 0,01 \text{ mol/l} = 0,635 \text{ mg Cu}$$

#### **c.** Nickelbestimmung durch Titration mit Murexid als Indikator

Die saure Nickelsalzlösung, die nicht mehr als 15 mg Nickel in 100 ml enthalten soll, wird bis zur Bildung des Nickelamminkomplexes mit Ammoniaklösung versetzt. Danach wird die Indikator-Lösung bis zur kräftigen Gelbfärbung hinzugegeben. Tritt dabei nur eine

orangelgelbe Farbe auf, so liegt der pH-Wert der Lösung noch unter 10; es ist dann weiterer Ammoniakzusatz bis zum Umschlag nach gelb erforderlich. Dann wird stark verdünnt und mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung 0,01 mol/l auf einen violetten Farbton titriert. Kurz vor dem Titrationsendpunkt werden noch einige ml Ammoniaklösung hinzugefügt. Nun wird bis zum sehr scharf erfolgenden Farbwechsel von gelb nach blauviolett titriert.

$$1 \text{ ml Titriplex}^{\text{®}} \text{ III-Lösung } 0,01 \text{ mol/l} = 0,5871 \text{ mg Ni}$$

**d. Kobaltbestimmung durch Titration mit Murexid als Indikator**

Die saure Lösung, die in 100 ml nicht mehr als 25 mg Kobalt (II)-Salz enthalten darf, wird mit Ammoniaklösung (etwa 1 mol/l) bis zu einem pH-Wert von etwa 6 versetzt (Indikatorpapier pH 5,4 – 7,0). Nach Zugabe einiger Tropfen Murexidlösung entsteht eine orangelgelbe Farbe. Danach wird noch so lange Ammoniaklösung zugegeben bis die Farbe nach gelb umschlägt. Nun wird mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung (0,01 mol/l) bis zum Farbumschlag nach violett titriert. Entsteht bei der Titration infolge schlechter Pufferung der Lösung ein pH-Abfall, so geht die Gelbfärbung in orange über. In diesem Fall ist erneut Ammoniaklösung (etwa 1 mol/l) bis zur Gelbfärbung zuzusetzen und bis zur Violettfärbung weiter zu titrieren.

$$1 \text{ ml Titriplex}^{\text{®}} \text{ III-Lösung } 0,01 \text{ mol/l} = 0,5893 \text{ mg Co}$$

**e. Mangan-Bestimmung durch Titration mit der Indikator-Puffertablette**

Die Mangan(II)-Lösung, die bis 30 mg Mangan enthalten kann, wird mit 2 – 5 ml einer 5%igen Kaliumtartratlösung und 1,5 – 2 ml Ammoniaklösung versetzt. Nach Zugabe einer Messerspitze Ascorbinsäure wird auf 70 – 80 °C erwärmt und eine Indikator-Puffertablette hinzugefügt. Der pH-Wert der Lösung muss jetzt zwischen 10 und 11 liegen. Dann wird langsam mit Titriplex<sup>®</sup> III-Lösung (0,01 mol/l) bis zum bleibenden Umschlag von rot nach grün titriert.

$$1 \text{ ml Titriplex}^{\text{®}} \text{ III-Lösung } 0,01 \text{ mol/l} = 0,5494 \text{ mg Mn}$$

## 8. Literaturverzeichnis

1. L. Sacconi, *Coord. Chem. Rev.*, **1966**, *1*, 126
2. E. Sinn, C. M Harris, *Coord. Chem. Rev.*, **1969**, *4*, 391-422
3. R. H. Holm, M. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem*, **1971**, *14*, 241
4. J. Costamagna, J. Vargas, R. Latore, A. Alvarado, G. Mena, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, *119*, 67-88
5. H. S. Maslen, T. N. Water, *Coord. Chem. Rev.*, **1975**, *17*, 137-176
6. L. Hunter, J. A. Marriott, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 2000
7. G. N. Tyson, Jr., S. C. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1940**, *62*, 1228
8. R. H. Holm, K. Swaminthan, *Inorg. Chem*, **1962**, 599
9. L. Sacconi, P. Paoletti, R. Cini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 741
10. P. Pfeifer, Th. Hesse, H. Pfitzner, W. Scholl, *J. Prakt. Chem.*, **1937**
11. P. Pfeifer, H. Krebs, *J. Prakt. Chem*, **1939**
12. P. Pfeifer, E. Breith, E. Lübe, T. Tsumaki, *Ann. Chem*, **1933**, *503*, 111-113
13. S. Yamada, *Coord. Chem. Rev.*, **1966**, *1*, 415-437
14. E. C. Constable, *Metals and Reactivity*, **1996**, new, rev. and exp. ed., VCH, Weinheim
15. R. H. Holm, G. W. Everett, Jr., A. Chakravorty, *Prog. Inorg. Chem*, **1966**, *7*, 83
16. S. Yamada, A. Takeuchi, *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, *43*, 187-204
17. L. Sacconi, M. Ciampolini, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 276
18. R. M. Acheson, „An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2<sup>nd</sup> edn., Interscience, London **1967**
19. M. J. S. Dewar, *Hyperkonjugation*, Ronald Press, New York, **1962**
20. G. Bambieri, C. Panattoni, E. Forsellini, R. Graziani, *Acta Crystallogr.* **1969**, *Sect. 25*, 1208
21. R. M. Kirchner, G. D. Andreotti, D. Barndhart, F. D. Thomas, D. Welsh, *Inorg. Chim. Acta*, **1973**, *7*, 17
22. G. Marino, *J. Heterocyclic Chem.*, **1972**, *9*, 817
23. M. R. Fox, P. L. Orioli, E. C. Lingafelter, L. Sacconi, *Acta Cryst.*, **1964**, *17*, 134
24. S. Yamada, E. Ohno, Y. Kuge, A. Takeuchi, K. Yamanouchi, K. Iwasaki, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, *3*, 247
25. M. D. Hobday, T. D. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, **1972**, *9*, 311
26. M. Kato, H. B. Jonassen, J. C. Fanning, *Chem. Rev.*, **1964**, *64*, 99
27. M. Gerloch, J. Lewis, F. E. Mabbs, A. Richards, *J. Chem. Soc. A*, 1968, 112

28. S. S. Bruckner, M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1969**, 25, 1671
29. R. De Isasi, S. L. Holt, B. Post, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 1498
30. C. Floriani, F. Calderazzo, *J. Chem. Soc., A*, **1970**, 1069
31. M. Calvin, C. H. Barkelew, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1946**, 68, 2257
32. D. Hall, F. H. Moore, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1822
33. Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum, 12. Auflage, VEB Deutsche Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1985**
34. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Überarb. Aufl. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**
35. B. Bosnich, *J. Amer., Chem. Soc.*, **1968**, 90, 627
36. R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 137-145
37. F.A. Cotton, *J. Chem. Educ.*, **41**, 466 (1964)
38. A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic spectroscopy*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, (1968)
39. B. Gray, C. J. Ballhausen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 260
40. R. G. Bray, J. P. Sibila, *Material Characterization and Chemical Analysis*, 2<sup>nd</sup>. Ed., VCH Publisher Inc., New York, **1996**
41. B. Smith, *Infrared Spectral Interpretation*, CRC Press, Boca Raton, **1999**
42. J. S. Winn, *Physical Chemistry*, Harper Collins College Publishers, New York, **1995**, 706
43. R. A. Alberty, R. J. Silbey, *Physical Chemistry*, John Willey & Sons, Inc. New York, **1992**, 464
44. F. Mucha, G. Roewer, *Organosilicon Chemistry III*, VCH-Wiley, Weinheim, **1997**, 402-404
45. S. C. Cummings, R. E. Sievers, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1131-1136
46. Y. P. Singh, P. Rupani, et.al., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 3076-3081
47. P. C. Chia, D. P. Freiberg, G. M. Mockler, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 254-264
48. S. C. Jackels, J. Ciavola, R. C. Carter, P. L. Cheek, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 3956-3959
49. S. A. Curran, R. Brambilla, *Material Characterization and Chemical Analysis*, 2<sup>nd</sup>. ed., VCH Publisher Inc., New York, **1996**
50. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compound*, 5<sup>th</sup>. ed. John Willey & Sons, Inc., New York, **1991**, 165-201



51. J. W. Akitt, NMR and Chemistry (An introduction to modern NMR spectroscopy, 3<sup>rd</sup>. ed., Chapman & Hall, London, **1992**
52. W. D. Herzog, M. Messerschmidt, NMR-Spektroskopie für Anwender, VCH, Weinheim, **1995**
53. C. J. Pochert, J. Behnke, The Aldrich Library of <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H FT NMR Spectra, 1<sup>st</sup> ed. Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, Wisconsin, **1993**.
54. F. W. Wehrli, A. P. Marchand, S. Wehrli, Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra, 2<sup>nd</sup>. ed., John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **1988**
55. U. Georgi, Funktionalisierte Gelsichten aus Tetraethoxysilan und alkyltriethoxysilan, Dissertation, **1998**, Freiberg
56. L. L. Hench, J. K. West, chem. Rev. **1990**, *90*, 34-35
57. J. Fricke, A. Emmerling, Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel-Glasses, Monograph Series : Structure and Bonding 77, Springer Verlag Berlin **1992**, 37-38
58. R. A. Assink, B.D. Kay, J. Non-Cryst. Solids **1998**, *99*, 359-370
59. M. Buckley, M. Grennblatt, J. Chem. Education **1994**, *71*, 599-602
60. W.G. Klemperer, S.R. Ramamurthi, J. Non-Crys. Solids **1990**, *121*, 16-20
61. E. Lindner, T. Schneller, F. Auer, H. A. Meyer, Angew. Chem. **1999**, *11*, 2288-2309
62. R. J. P. Corriu, Eur. J. Inorg. Chem. **2001**, 1109-1121
63. E.A. Wiliams, J.D. Cargioli, R.W. LaRochelle, J. Organomet. Chem. **1976**, *108*, 153-158
64. Hoebbel, D., Pitsch, I., Janke, H., Costisella, B., Z. Anorg. Allg. Chem. **1990**, 588, 199
65. C. R. Silva, C. Airoidi, J. Coll. Int. Sci. **1997**, *195*, 381-387
66. M. J. van Bommel, T. N. M. Bernards and A.H. Boonstra, J. Non-Cryst. Solids, **1991**, *128*, 231-242
67. B. Breitscheidel, J. Zieder, U. Schubert, Chem. Mater., **1991**, *3*, 559-566
68. E. Lindner, M. Kemmler, T. Schneller, H.A. Meyer, P.Wegner, J. Am. Chem. Soc. **1994**, *116*, 348-361
69. R. J. P. Corriu, Eur. J. Inorg., Chem., **2001**, 1109, 1121
70. R. J. P. Corriu, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1996**, *35*, 1420-1436
71. R. J. P. Corriu, Angew. Chem., **2000**, *112*, 1432-1455
72. U. Schubert, N. Hüsing, Synthesis of Organic Materials, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**

73. Keiser, C. Görsmann, U. Schubert, J. Sol-Gel Sci. Technol., 1997, 8, 795-799
74. J. Petruliat, S. Ray, U. Schubert, G. Guldner, Ch. Egger, J. Non-Cryst. Solids, **1992**, 147&148, 594-597
75. U. Schubert, K. Rose, J. Non-Cryst. Solids, **1988**, 105, 165-170
76. G. Trimmel, U. Schubert, J. Non-Cryst. Solids, **2001**, 296, 188-200
77. B. Breitscheidel, J. Zieder, U. Schubert, Chem. Matter, **1991**, 3, 559,566
78. F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, **1967**, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim.
79. M. Kato, H. B. Jonassen, J. Fanning, Chem. Rev., **1964**, 64, 103-120
80. G. A. Barclay, C. H. L. Kennard, J. Chem. Soc., **1961**, 5244
81. E. Kokat, R. L. Martin, Inorg. Chem., **1964**, 3, 1306
82. R. L. Martin, A. Whitley, J. Chem. Soc., **1958**, 1934
83. H. Elliot, B.J. Hathaway, Inorg. Chem., **1966**, 5, 885
84. B.J. Hathaway, A. A.G. Tomlinson, Coord. Chem. Rev., **1970**, 5, 1
85. A.G. Tomlinson, B.J. Hathaway, D.E. Billing, P. Nicholls, J. Chem. Soc. (A), 1969, 65
86. A. A.G. Tomlinson, B.J. Hathaway, J. Chem. Soc. (A), 1968, 65
87. F. A. Cotton, J. Chem. Educ., **1964**, 41, 466
88. W. L. Jolly, The Principles of Inorganic chemistry, McGraw-Hill, Inc., **1976**
89. S. Lehr, Modifizierung von hochdichten Polyethylengranulaten für den Einsatz als Latentswärmespeichermaterial, Dissertation, **1997**, Freiberg
90. S. C. Cummings, R. E. Sievers, Inorg. Chem., **1970**, 9, 131-136
91. P. C. Chia, D. P. Freyberg, G. M. Mockeler, E. Sinn., Inorg. Chem., **1977**, 16, 254-264
92. Y. P. Singh, P. Rupani, A. Singh, A. K. Rai, R. C. Mehrotra, R. D. Rogers, J. L. Atwood, Inorg. Chem, **1986**, 25, 3076-3081
93. Noeth. H. W. Meyer, Nuclear Magnetic, Resonance Spectroscopy of boron compound, **1978**, Springer-Verlag, Berlin
94. Houben-Weyl, 13/3b, Vierteauflage, p.567
95. A. J. Boulton, C. S. Prado, J. Chem.Soc., Chem. Commun., 1982, 1008
96. M. S. Korobov, L. E. Nivorozhkin, L.E. Konstantuinovsky, V.I. Minkin, J. Chem.Soc., Chem. Commun., **1982**, 169
97. P. V. R. Schleyer, E. U. Würthein, J. Chem.Soc., Chem. Commun., **1982**, 567
98. R. Hani, R. A. Geanangel, Coord. Chem. Rev., **1982**, 44, 229-246
99. P. Foley, M. Zeldin., Inorg. Chem., **1975**, 14, 2264
100. S. C. Jackels, J. Cialova, R. C. Carter, P. L. Cheek, Inorg. Chem., **1983**, 22, 3956-3959

101. W. Steffen, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1119-1127
102. R. Atkins, G. Brewer, E. Kokot, G.M. Mockler, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 127-134
103. D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3767
104. C. J. Pochert, J. The Aldrich Library of FT-IR-Spectra, 1<sup>st</sup> ed. Aldrich Chemical Company, Inc., Millwauke, Wisconsin, **1993**